

Харківський національний університет  
імені В. Н. Каразіна  
Міністерство освіти і науки України

*Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису*

**Петрушенко Сергій Іванович**

УДК 536.4.032; 53.096

**ДИСЕРТАЦІЯ**

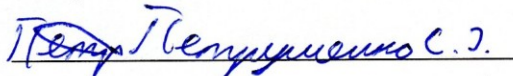
**«ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ТА ТЕМПЕРАТУРНА ЕВОЛЮЦІЯ  
МОРФОЛОГІЧНОЇ БУДОВИ БАГАТОШАРОВИХ ПЛІВОК, ЯКІ  
СКЛАДАЮТЬСЯ З ШАРІВ ЛЕГКОПЛАВКИХ МЕТАЛІВ  
(Pb, Bi, Sn АБО In) ТА БІЛЬШ ТУГОПЛАВКИХ РЕЧОВИН  
(С, Мо АБО Cu)»**

Спеціальність 01.04.07 – фізика твердого тіла

Подається на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних  
досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів  
мають посилання на відповідне  
джерело

Науковий керівник –  
кандидат фіз.-мат. наук, доц.  
Сухов Володимир Миколайович



(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Харків – 2018

## АНОТАЦІЯ

**Петрушенко С.І. Фазові перетворення та температурна еволюція морфологічної будови багат шарових плівок, які складаються з шарів легкоплавких металів (Pb, Bi, Sn або In) та більш тугоплавких речовин (C, Mo або Cu).** – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, Харків, 2018.

Метою дисертаційної роботи є вирішення наукового завдання, яке полягає у визначенні границь стабільності рідкої фази в багат шарових плівкових системах (Cu/Pb/Cu, Cu/Bi/Cu, Cu/Sn/Cu, Cu/In/Cu, Mo/Pb/Mo, Mo/Bi/Mo, Mo/Sn/Mo, Mo/In/Mo, C/Pb/C, C/Bi/C, C/Sn/C), які є моделлю композитних систем типу «легкоплавка частинка у тугоплавкій матриці», а також встановлення фізичної суті впливу наявності рідкої фази і кінетики нагрівання на температурну стабільність тонкоплівкових покриттів Cu та Pb/Cu і на розвиток дифузійних процесів у шаруватих плівкових системах. Зразки для дослідження отримували шляхом послідовної вакуумної конденсації при тиску залишкових газів  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  Па. Для вивчення плівок використовували оригінальний метод, заснований на вимірюванні електричного опору в циклах нагрівання-охолодження, а також стандартні методи електронної мікроскопії та *in situ* електроннографії.

Стосовно актуальності проведення дослідження слід зауважити, що незважаючи на значний обсяг наукових праць, присвячених вивченню переохолодження при кристалізації розплаву різних речовин, які знаходяться у стані, близькому до вільного, інформації про переохолодження при кристалізації включень, впроваджених в тверду матрицю, значно менше. Крім того, характер впливу матриці на величину переохолодження рідкої фази, визначений різними авторами, неоднозначний та часом навіть суперечливий.

Важливість вивчення термічної стабільності плівкових систем обумовлена їх широким використанням як провідникових або буферних шарів у різноманітних сучасних нанoeлектронних пристроях. Очевидно, що порушення суцільності подібних структур спричинить вихід пристрою з ладу. Порушення суцільності тонких однокомпонентних функціональних шарів може відбуватися завдяки процесам поверхневої самодифузії. У більш складних багатокомпонентних системах процес масоперенесення може мати суттєві відмінності від однокомпонентних систем. Додаткові компоненти можуть змінити енергію активації дифузії, спростивши або навпаки ускладнивши руйнування шарів.

З іншого боку в багатьох дослідженнях зазначається, що масиви розрізнених частинок нанометрових розмірів мають технологічно важливі властивості. Зокрема вказується, що подібні структури можуть використовуватися як функціональні елементи фотокаталітичних генераторів, біосенсорів, біоміток, фотогенеруючих пристроїв і різноманітних детекторів. Однак існуючі на сьогоднішній день методи отримання масивів наночастинок потребують вдосконалення.

Крім того важливу роль у багатьох технологічних застосуваннях мають питання розчинності елементів, які використовуються для виготовлення сучасних технологічних пристроїв. Розчинення компонентів, так само як і диспергування функціональних шарів, може викликати вихід з ладу компонентів пристроїв. На сьогоднішній день розчинність у бінарних системах, які перебувають у масивному стані може вважатися практично вивченою. Проте завдяки розмірному ефекту розчинності перехід до високодисперсних структур потребує нових знань стосовно особливостей розчинення компонентів у таких системах.

Враховуючи викладене вище, обрана тема дослідження є актуальною.

У дисертації вирішене поставлене наукове завдання, яке полягало у визначенні границь стабільності рідкої фази в багатошарових плівкових системах (Cu/Pb/Cu, Cu/Bi/Cu, Cu/Sn/Cu, Cu/In/Cu, Mo/Pb/Mo, Mo/Bi/Mo,

Mo/Sn/Mo, Mo/In/Mo, C/Pb/C, C/Bi/C, C/Sn/C), які є моделлю композитних систем типу «легкоплавка частинка у тугоплавкій матриці» а також встановленні фізичної суті впливу рідкої фази і кінетики нагрівання на температурну стабільність тонкоплівкових покриттів Cu та Pb/Cu та на розвиток у них дифузійних процесів.

Основні наукові та практичні результати:

1. Вперше з використанням незалежних *in situ* методик визначено температури максимального переохолодження при кристалізації шарів рідкої фази легкоплавких металів: Pb, Bi, Sn і In, що знаходиться між шарами тугоплавких матеріалів: C, Mo або Cu. Підтверджено зв'язок стрибків електричного опору багатошарових плівок із фазовими переходами, які відбуваються у вказаних системах.

2. Вперше показано, що морфологія включень Bi в багатошарових плівках Cu/Bi/Cu і Mo/Bi/Mo впливає на температуру і характер його кристалізації. Так, у тому випадку, коли вісмут в зразку міститься у вигляді єдиної системи включень, його кристалізація носить лавиноподібний характер і відбувається при температурі, близькій до 200°C. У той же час кристалізація вісмуту, який міститься у зразку у вигляді окремих, розрізнених частинок, відбувається в деякому інтервалі температур і завершується при 150°C та 90°C для плівок Cu/Bi/Cu і Mo/Bi/Mo відповідно.

3. Зміна електричного опору багатошарових плівок при фазовому переході легкоплавкого компонента пов'язана зі стрибком питомого електричного опору (Cu/Pb/Cu, Cu/In/Cu, Cu/Sn/Cu, Mo/In/Mo, Mo/Sn, Mo/Pb/Mo), механічними напруженнями в зразках (Cu/Bi/Cu, Mo/Bi/Mo) і контактними ефектами (C/Bi/C, C/Sn/C, C/Pb/C) на поверхні розділу між розплавом та шаром аморфного вуглецю.

4. Показано, що максимальна температура збереження електричної суцільності полікристалічних плівок міді збільшується в разі їх попереднього відпалу. Так відпал плівок міді товщиною 50 нм протягом 2 годин при

температурі 150°C збільшує температуру їх переходу в кристалічний стан на 120 K.

5. Вперше встановлено, що плівки Pb/Cu, товщина яких становить 50 нм, на аморфній підкладці, незалежно від кінетики нагрівання, розпадаються на окремі острівці при температурі плавлення свинцю вже тоді, коли його вміст перевищує 3 мас. %.

6. Визначено енергію активації термічного диспергування плівок Cu і Pb/Cu і показано що утворення в плівках рідкого свинцю приводить до зниження її значення.

7. Виявлено істотне збільшення розчинності міді в кристалічних свинцю та вісмуті у високодисперсних плівках Pb/Cu і Bi/Cu порівняно з масивними зразками. Для конденсованих плівок Pb/Cu вперше побудована температурна залежність розчинності міді в кристалічному свинці.

Наукові результати, отримані в ході проведення досліджень за темою дисертації, мають не лише загальнонаукове, а й практичне значення. Зокрема, вивчення переохолодження рідкої фази, яка перебуває у контакті як з інертними (наприклад, вуглецевими), так і з більш активними (металевими) шарами, розширює наявні фізичні уявлення про роль різноманітних чинників на стабільність рідкої фази. Встановлення впливу температури на збереження суцільності та термічне диспергування одно- та двохкомпонентних плівок дає можливість розширити існуючі уявлення щодо фізичних закономірностей процесів розпаду суцільних плівок на окремі острівці.

Результати, одержані у ході досліджень фазових переходів, які відбуваються в багатошарових плівках та супроводжуються значними змінами електричного опору, можуть бути використанні для розробки сенсорів, ключів та елементів пам'яті. Запропоновані методи підвищення термічної стабільності, або ж навпаки, спрощення диспергування плівок, які стали результатом дослідження термічної стабільності плівок, можуть бути використані при як проведенні розробок, спрямованих на підвищення надійності та подальшу мініатюризацію існуючих елементів електроніки, так

і спростити розробку та виготовлення новітніх приладів, які можуть використовуватися у сфері зеленої енергетики, біотехнологій та сенсорики. Наукові результати, одержані при вивченні розчинності у низьковимірних системах, можуть бути використані для прогнозування швидкості деградації різноманітних нанoeлектронних систем.

За темою дисертації здобувачем у співавторстві опубліковано 24 наукові праці. Серед них 8 статей у фахових наукових журналах, 14 тез доповідей на наукових конференціях та 2 статті, які додатково відображають результати роботи. 8 наукових праць проіндексовано міжнародною наукометричною базою Scopus.

Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел та 1 додатку. Зміст досліджень викладено на 174 сторінках, включаючи 61 рисунок, одну таблицю. Список використаних джерел, викладений на 22 стор. містить 178 бібліографічних найменування.

**Ключові слова:** переохолодження при кристалізації, багат шарові плівки, термічна стабільність, термічне диспергування, поверхнева дифузія, енергія активації дифузії, розмірний ефект розчинності.

## **СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ НАУКОВИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

### ***Наукові праці у наукових фахових виданнях України:***

1. Сухов В. Н. Исследование сквозной пористости в плёнках свинца на аморфной углеродной подложке / Сухов В. Н., Дукаров С. В., Чурилов И. Г., **Петрушенко С. И.**, Павлов А. В. // Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Серія Фізика. – 2011. – Т.962. – С.69 – 73.

2. Дукаров С. В. Переохлаждение при кристаллизации висмута в многослойных плёнках Cu-Bi-Cu и C-Bi-C / Дукаров С. В., **Петрушенко С. И.**, Сухов В. Н., Чурилов И. Г. // Фізична інженерія поверхні. – 2013. – Т.11, № 4. – С.345 – 350.

3. Dukarov S. V. Effect of temperature on the pores growth in the polycrystalline films of fusible metals / Dukarov S. V., **Petrushenko S. I.**, Sukhov V. N., Churilov I. G. // Problems of atomic science and technology. – 2014. – V. 1, №89. – P.110 – 114. (Видання входить до міжнародної наукометричної бази Scopus)

4. Dukarov S. V. In situ research on temperature dependence of the lattice parameters of fusible metals in thin Cu-Pb and Cu-Bi films / Dukarov S. V., **Petrushenko S. I.**, Sukhov V. N., Skryl O. I. // Functional materials. – 2016. – V. 23, № 2. – P.218 – 223. (Видання входить до міжнародної наукометричної бази Scopus)

5. **Petrushenko S. I.** Stability limits of the liquid phase in the layered Mo/Pb/Mo, Mo/Bi/Mo and Mo/In/Mo Film Systems / **Petrushenko S. I.**, Dukarov S. V., Sukhov V. N. // Journal of Nano-and Electronic Physics. – 2016. – V.8, №4. – P.4073 – 1. (Видання входить до міжнародної наукометричної бази Scopus)

6. **Петрушенко С. І.** Зростання наскрізних пор і термічне диспергування суцільних полікристалічних плівок міді / **Петрушенко С. І.**, Дукаров С. В., Сухов В. М. // Металлофизика и новейшие технологии. – 2016. – Т.38, №10. – С.1351 – 1366. (Видання входить до міжнародної наукометричної бази Scopus)

***Наукові праці у зарубіжних наукових фахових виданнях:***

7. **Petrushenko S. I.** Formation and thermal stability of liquid phase in layered film systems / **Petrushenko S. I.**, Dukarov S. V., Sukhov V. N. // Vacuum. – 2015. – V.122. – P.208 – 214. (Видання входить до міжнародної наукометричної бази Scopus)

8. **Petrushenko S. I.** Effect of lead on the thermal dispersion of continuous polycrystalline copper films / **Petrushenko S. I.**, Dukarov S. V., Sukhov V. N. // Vacuum. – 2017. – V.142 – P.29 – 36. (Видання входить до міжнародної наукометричної бази Scopus)

***Наукові праці апробаційного характеру (тези доповідей на наукових конференціях) за темою дисертації:***

9. Образование сквозных пор в конденсированных пленках свинца / В. Н. Сухов, И. Г. Чурилов, **С. И. Петрушенко**, А. В. Павлов // Фізичні явища в твердих тілах : Матеріали Х Міжнародної конференції, 6 – 9 грудня, 2011, Україна. – м. Харків: Видавництво ХНУ імені В.Н. Каразіна. – 2011. – С. 52.

10. Mutual Solubility in Thin Cu-Pb Film / **S. I. Petrushenko**, S. V. Dukarov, V. N. Sukhov, I. G. Churilov // Physics and technology of thin films and nanosystems: ICPTTFN-XV : Proceedings of XV International conference 11–16 May, 2015, Ukraine. – Ivano-Frankivsk. – 2015. – P. 300.

11. Formation of through pores in condensed film of lead, tin and indium / I. G. Churilov, S. G. Kravchenko, S. V. Dukarov, **S. I. Petrushenko** [et al.] // Physics and technology of thin films and nanosystems: ICPTTFN-XIV : Proceedings of XIV International conference 20 – 25 May 2013, Ukraine. – Ivano-Frankivsk. – 2013. – P. 300.

12. Hysteresis of melting-crystallization in multilayer film systems / I. G. Churilov, A. O. Nevgasimov, **S. I. Petrushenko**, V. N. Sukhov // Physics and technology of thin films and nanosystems: ICPTTFN-XIV : Proceedings of XIV International conference 20 – 25 May 2013, Ukraine. – Ivano-Frankivsk. – 2013. – P. 301.

13. Образование сквозных пор в конденсированных пленках свинца, олова и индия / **С. И. Петрушенко**, С. В. Дукаров, В. Н. Сухов, И. Г. Чурилов // Физические свойства металлов и сплавов ФСМиС-VII : Материалы VII Всероссийской научно-технической конференции 11 – 15 октября 2013 г., Россия. – 2013. – Екатеринбург. – С. 157-158.

14. Увеличение растворимости меди в конденсированных пленках свинца / С. В. Дукаров, **С. И. Петрушенко**, А. Л. Самсоник, В. Н. Сухов, [та інш.] // Фізичні явища в твердих тілах : Матеріали XI Міжнародної наукової



конференції 3 – 6 грудня 2013 р., Україна. – Харків: Видавництво ХНУ імені В.Н. Каразіна – 2013. – С. 73.

15. Phase transitions and thermal evolution of multilayer films morphology / **S. I. Petrushenko**, A. L. Samsonik, V. N. Sukhov // Physics and technology of thin films and nanosystems: ICPTTFN-XVI : Proceedings of XVI International conference, 15 – 20 May 2017, Ukraine. – Ivano-Frankivsk. – 2017. – P. 38.

16. Solubility in thin Cu-Pb and Cu-Bi films / **S. I. Petrushenko**, V. N. Sukhov, O. I. Skryl // Chemistry, physics and technology of surface : Proceedings of conference, 24 – 25 May 2017, Ukraine. – Kyiv. – 2017. – P. 125.

17. Thermal dispersion of polycrystalline Cu and Cu-Pb films / **S. I. Petrushenko**, V. N. Sukhov, O. O. Nevgasimov // Chemistry, physics and technology of surface : Proceedings of conference, 24 – 25 May 2017, Ukraine. – Kyiv. – 2017. – P. 126.

18. Переохолодження легкоплавких металів між шарами більш тугоплавких речовин / С. В. Дукаров, **С. І. Петрушенко**, В. М. Сухов // ЕВРИКА-2017 : Матеріали конференції молодих вчених, 16 – 18 травня 2017, Україна. – Львів. – 2017. – С. D. 4.

19. Розчинність у тонких плівках Cu-Pb і Cu-Bi / **С. І. Петрушенко**, С. В. Дукаров, З. В. Bloshenko, В. М. Сухов // ЕВРИКА-2017 : Матеріали конференції молодих вчених, 16 – 18 травня 2017, Україна. – Львів. – 2017. – С. D. 6.

20. Supercooling During the Crystallization of In and Sn in Copper and Molybdenum Based Multilayer Films / **S. Petrushenko**, Z. V. Bloshenko, O. I. Skryl // Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2017) : Proceedings of the 2017 IEEE 7th International Conference, 10 – 15 September 2017, Ukraine. – Zatoka Part 1. – 2017. – P. 01PCSI13-1 – 01PCSI13-4. (Видання входить до міжнародної наукометричної бази Scopus)

21. Фазові перетворення та температурна еволюція морфологічної структури багатошарових плівок / **С. І. Петрушенко**, С. В. Дукаров, О. Л. Самсонік, В. М. Сухов // ФІЗИЧНІ ЯВИЩА В ТВЕРДИХ ТІЛАХ :

Матеріали XIII Міжнародної конференції, 5 – 8 грудня 2017 р. Україна. – Харків: Видавництво ХНУ імені В.Н. Каразіна. – 2017. – С. 66.

22. Термічне диспергування суцільних полікристалічних плівок Cu і Cu-Pb / **С. І. Петрушенко**, В. М. Сухов, С. В. Дукаров, О. Невгасимов // ЕВРИКА-2017 : Матеріали конференції молодих вчених, 16 – 18 травня 2017, Україна. – Львів. – 2017. – С. D8.

***Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:***

23. **Петрушенко С. И.** Переохлаждение при кристаллизации жидкой фазы легкоплавкого компонента в многослойных пленках с различным характером взаимодействия контактных пар / **Петрушенко С. И.**, Дукаров С. В., Сухов В. Н. // Журнал фізики та інженерії поверхні. – 2016. – Т.1, №3. – С.295 – 302.

24. **Petrushenko S. I.** Supercooling during crystallization of fusible metal particles in multilayer “carbon-metal-carbon” films / **Petrushenko S. I.**, Dukarov S. V., Sukhov V. N // Problems of atomic science and technology. – 2016. – V. 104, № 4. – P.118 – 124. (Видання входить до міжнародної наукометричної бази Scopus)

Особистий внесок здобувача полягає у проведенні основного комплексу експериментальних досліджень, виготовленні необхідного ілюстративного матеріалу, дієвій участі у постановці завдань дослідження, тлумаченні отриманих результатів та написанні тексту статей, усних та стендових доповідей. Здобувач вважає за приємний обов’язок висловити щирю вдячність Дукарову С.В., Сухову В.М., а також іншим співавторам, плідна співпраця з якими дозволила надати роботам високого наукового рівня.

У наукових працях [2, 5, 7, 12, 15, 18, 20, 21, 23, 24] наводяться результати дослідження переохолодження під час кристалізації розплаву легкоплавкого компоненту у шаруватих плівкових системах. У цих працях здобувач визначив величини переохолодження в досліджуваних контактних парах, встановив та пояснив вплив механізму конденсації вісмуту у плівках

Cu/Bi/Cu та Mo/Bi/Mo на температуру та характер його кристалізації. Програмне забезпечення, необхідне для виконання досліджень, було розроблене здобувачем.

У наукових працях [1, 3, 9, 11, 13] здобувачем, з використанням власноруч розробленого програмного забезпечення, проведено дослідження наскрізної пористості, яка формується у плівках легкоплавких металів на аморфній вуглецевій підкладці. Здобувач визначив енергію активації пороутворення. Відповідно до теоретичних моделей, наявних в літературі, ця енергія була ототожнена здобувачем з енергією активації поверхневої самодифузії. У наукових працях [6, 8, 15, 17, 21, 22] здобувачем досліджені процеси термічного диспергування плівок Cu та Pb/Cu. Він особисто встановив та пояснив збільшення термічної стабільності плівок міді, після їх низькотемпературного відпалювання. Отримав розмірну залежність температури диспергування плівок міді. Визначив вплив рідкої фази свинцю на енергію активації диспергування бінарних плівкових систем Pb/Cu.

У наукових працях [4, 10, 14, 15, 16, 19, 21] при вивченні розчинності у плівках Pb/Cu та Bi/Cu автор особисто отримав зразки та виконав їх *in situ* електроннографічні дослідження.

## ABSTRACT

***Petrushenko S.I.* Phase transitions and temperature evolution of the morphological structure of multilayer films consisting of layers of fusible metals (Pb, Bi, Sn or In) and more refractory substances (C, Mo or Cu) –**  
Qualified scientific paper, manuscript.

Thesis for a Candidate Degree in specialty 01.04.07 - solid state physics. -  
Kharkiv National University named after VN Karazin, Kharkov, 2018.

The aim of the thesis is to solve the scientific problem, which consists in determining the temperature boundaries of the stability of the liquid phase in multilayer film systems (Cu/Pb/Cu, Cu/Bi/Cu, Cu/Sn/Cu, Cu/In/Cu, Mo/Pb/Mo, Mo/Bi/Mo, Mo/Sn/Mo, Mo/In/Mo, C/Pb/C, C/Bi/C, C/Sn/C). They are a model of composite systems such as "fusible particle in refractory matrices". It was also necessary to establish the physical essence of the effect of the presence of the liquid phase and heating kinetics on the thermal stability of Cu and Cu / Pb thin film coatings and on the development of diffuse processes in layered film systems. Samples for the study were obtained by successive vacuum condensation at a residual gas pressure of  $10^{-4} - 10^{-5}$  Pa. To study the films, an original method was used, based on measuring the electrical resistance in heating-cooling cycles, as well as standard methods of electron microscopy and *in situ* electron diffraction.

To substantiate the relevance of the study, it should be noted that despite the significant, amount of scientific work devoted to the study of supercooling in the crystallization of a melt of various substances that are in a state close to free, information on supercooling during crystallization of inclusions embedded in a solid matrix is much smaller. In addition, the nature of the influence of the matrix on the magnitude of supercooling of the liquid phase, as determined by different authors, is ambiguous and at times even contradictory.

The importance of studying the thermal stability of film systems is associated with their widespread use as conductor or buffer layers in various modern nanomaterial devices. Obviously, disrupting the continuity of such structures will

cause the device to fail. On the other hand, in many studies it is noted that arrays of nanometer-sized particles have technologically important properties. In particular, it is pointed out that such structures can be used as functional elements of photocatalytic generators, biosensors, biometrics, photogenic devices and various detectors. However, the existing methods for obtaining nanoparticle arrays need to be improved. Given the foregoing, the selected topic of the study is relevant.

In the thesis the scientific task was solved, which consisted in determining the temperature limits for the stability of the liquid phase in multilayer film systems (Cu/Pb/Cu, Cu/Bi/Cu, Cu/Sn/Cu, Cu/In/Cu, Mo/Pb/Mo, Mo/Bi/Mo, Mo/Sn/Mo, Mo/In/Mo, C/Pb/C, C/Bi/C, C/Sn/C), which are a model of composite systems of the type "Fusible Particle in a Refractory Matrix", and also the establishment of the physical essence of the action of the liquid phase and the heating kinetics on the thermal stability of Cu and Pb/Cu thin film coatings and on the development of diffuse processes in them.

Main scientific and applied results:

1. For the first time, using independent *in situ* techniques the maximum supercooling temperatures were measured for the crystallization of layers of low-melting metals (Pb, Bi, Sn and In) that are located between layers of refractory materials: C, Mo, or Cu. The connection between the jumps in the resistance of multilayer films and the phase transitions that occur in these systems is confirmed.

2. It was shown for the first time that the morphology of Bi inclusions in multilayer films Cu/Bi/Cu and Mo/Bi/Mo affects the temperature and the character of its crystallization. Thus, in the case when bismuth is contained in a sample as a single system of inclusions, its crystallization is avalanche-like and occurs at a temperature close to 200°C. At the same time, the crystallization of bismuth, which is contained in the sample in the form of separate, disparate particles, occurs in a range of temperatures and terminates at 150°C and 90°C for Cu/Bi/Cu and Mo/Bi/Mo films, respectively.

3. The change in the electrical resistance of multilayer films during the phase transition of a fusible component is associated with a jump in the resistivity

(Cu/Pb/Cu, Cu/In/Cu, Cu/Sn/Cu, Mo/In/Mo, Mo/Sn, Mo/Pb/Mo), mechanical stresses in the samples (Cu/Bi/Cu, Mo/Bi/Mo) and contact effects (C/Bi/C, C/Sn/C, C/Pb/C) at the interface between the melt and the layer of amorphous carbon.

4. It is shown that the maximum temperature at which the electrical continuity of the polycrystalline copper films is conserved increases in the case of preliminary annealing of the samples. Annealing of copper films whose thickness is 50 nm for 2 hours at a temperature of 150°C increases the temperature of their transition to the crystalline state by 120 K.

5. It is shown for the first time that films of Pb/Cu, whose thickness is 50 nm, on an amorphous substrate, irrespective of the heating kinetics, break up into separate island at the melting point of lead even when its content exceeds 3 mass. %.

6. The activation energies of de-wetting of Cu and Pb/Cu films are determined and it is shown that the formation of liquid lead in films leads to a decrease in the activation energy.

7. A significant increase in the solubility of copper in crystalline lead and bismuth in highly dispersed Pb/Cu and Bi/Cu films has been revealed in comparison with bulk samples. For condensed Pb/Cu films, the temperature dependence of copper solubility in crystalline lead was first constructed.

The scientific results obtained in the course of research on the topic of the thesis are of scientific as well as applied importance. In particular, the study of supercooling of the liquid phase, which is in contact with both inert (eg carbon) and with more active (metallic) layers, expands the available physical concepts of the role of various factors in the stability of the liquid phase. The establishment of the influence of temperature on the preservation of wholeness and the de-wetting of one- and two-component films makes it possible to expand existing ideas about the physical regularities of the decay of continuous films into separate islands.

The results obtained during the studies of phase transitions in multilayer films that are accompanied by significant resistance changes can be used to develop

sensors, keys and memory elements. The proposed methods for increasing thermal stability, or vice versa, simplifying the de-wetting of films that were the result of a study of the thermal stability of films, can be used in both development studies aimed at increasing the reliability and further miniaturization of existing electronic components, and simplifying the development and manufacture of new devices, which can be used in the field of green energy, biotechnology and sensorics. The scientific results obtained in the study of solubility in low-dimensional systems can be used to predict the rate of degradation of various nanoelectronic devices. The subject of the dissertation research by the applicant in co-authorship published 24 scientific works. Among them are 8 articles in professional scientific journals, 14 abstracts at scientific conferences and 2 articles that additionally reflect the results of work. 8 scientific works are indexed by the science-based base of Scopus. The dissertational work consists of an introduction, 5 chapters, conclusion, list of sources used and 1 appendix. The contents of the research are outlined on 174 pages, including 61 figures, one table. The list of sources used, laid out on page 22, contains 178 bibliographic references.

**Key words:** supercooling during crystallization, multilayer films, thermal stability, de-wetting, surface diffusion, diffusion activation energy, size solubility effect.

## **LIST OF PUBLISHED SCIENTIFIC WORKS ON THE THEME OF THE DIRECTORY**

### **Scientific works in scientific professional editions of Ukraine:**

1. Sukhov V. N. Issledovanie skvoznoj poristosti v plyonkakh svintsa na amorfnoj uglerodnoj podlozhke / Sukhov V. N., Dukarov S. V., Churilov I. G., **Petrushenko S. I.**, Pavlov A. V. // Visnyk Kharkivskoho natsionalnoho universytetu imeni V.N. Karazyna. «Seriia Fyzyka». – 2011. – T.962. – S.69 – 73. (In Russian).

2. Dukarov S. V. Pereokhlazhdenie pri kristallizatsii vismuta v mnogoslojnykh plyonkakh Cu-Bi-Cu i C-Bi-C / Dukarov S. V., **Petrushenko S. I.**,

Sukhov V. N., Churilov I. G. // Fizychna inzheneriia poverkhni. – 2013. – T.11, № 4. – S.345 – 350. (In Russian).

3. Dukarov S. V. Effect of temperature on the pores growth in the polycrystalline films of fusible metals / Dukarov S. V., **Petrushenko S. I.**, Sukhov V. N., Churilov I. G. // Problems of atomic science and technology. – 2014. – V. 1, №89. – P.110 – 114.

4. Dukarov S. V. In situ research on temperature dependence of the lattice parameters of fusible metals in thin Cu-Pb and Cu-Bi films / Dukarov S. V., **Petrushenko S.I.**, Sukhov V. N., Skryl O. I. // Functional materials. – 2016. – V. 23, № 2. – P.218 – 223.

5. Petrushenko S.I. Stability limits of the liquid phase in the layered Mo/Pb/Mo, Mo/Bi/Mo and Mo/In/Mo Film Systems / **Petrushenko S.I.**, Dukarov S.V., Sukhov V.N. // Journal of Nano-and Electronic Physics. – 2016. – V.8, №4. – P.4073 – 1.

6. Petrushenko S. I. Zrostannya naskriznykh por i termichne disperguvannya sutsil'nykh polikristalichnykh plivok midi / **Petrushenko S. I.**, Dukarov S. V., Sukhov V. N. // Metallofizika i novejshe tekhnologii. – 2016. – T.38, №10. – S.1351 – 1366. (In Ukrainian).

#### **Scientific works in foreign scientific professional journals:**

7. Petrushenko S.I. Formation and thermal stability of liquid phase in layered film systems / **Petrushenko S.I.**, Dukarov S.V., Sukhov V.N. // Vacuum. – 2015. – V.122. – P.208 – 214.

8. Petrushenko S.I. Effect of lead on the thermal dispersion of continuous polycrystalline copper films / **Petrushenko S.I.**, Dukarov S.V., Sukhov V.N. // Vacuum. – 2017. – V.142 – P.29 – 36.

#### **Scientific works of approbatory character (theses of reports at scientific conferences) on the theme of the dissertation::**

9. Obrazovanie skvoznykh por v kondensirovannykh plenках svintsa / V.N. Sukhov, I.G. Churilov, **S.I. Petrushenko**, A.V. Pavlov // Fizychni yavyscha v



tverdykh tilakh : Materiali X Mizhnarodnoyi konferenciyyi, 6 – 9 grudnya, 2011, Ukraina:– m. Kharkiv. – 2011. – S. 52. (In Russian).

10. Mutual Solubility in Thin Cu-Pb Film / **S.I. Petrushenko**, S.V. Dukarov, V.N. Sukhov, I.G. Churilov // Physics and technology of thin films and nanosystems: ICPTTFN-XV : Proceedings of XV International conference 11 – 16 May, 2015, Ukraine. – Ivano-Frankivsk. – 2015. – P. 300.

11. Formation of through pores in condensed film of lead, tin and indium / I.G. Churilov, S.G. Kravchenko, S.V. Dukarov, **S.I. Petrushenko**, V.N. Sukhov // Physics and technology of thin films and nanosystems: ICPTTFN-XIV : Proceedings of XIV International conference , 20 – 25 May 2013, Ukraine. – Ivano-Frankivsk. – 2013. – P. 300.

12. Hysteresis of melting-crystallization in multilayer film systems / I.G. Churilov, A.O. Nevgasimov, **S.I. Petrushenko**, V.N. Sukhov // Physics and technology of thin films and nanosystems: ICPTTFN-XIV : Proceedings of XIV International conference, 20 – 25 May 2013, Ukraine.– Ivano-Frankivsk. –2013. – P. 301.

13. Obrazovanie skvoznykh por v kondensirovannykh plenках svintsa, olova i indiya / **S.I. Petrushenko**, S.V. Dukarov, V.N. Sukhov, I.G. Churilov // Fizicheskie svoystva metalov i splavov FSMiS-VII : Materiali VII Vserosijskoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii, 11 – 15 oktyabrya 2013 g. Rossiya. –2013. – Ekaterinburg. – S. 157-158. (In Russian).

14. Uvelichenie rastvorimosti medi v kondensirovannykh plenках svintsa / S.V. Dukarov, **S.I. Petrushenko**, A.L. Samsonik, V.N. Sukhov, I.G. Churilov // Fizychni yavlyshcha v tverdykh tilakh : Materiali XI Mizhnarodnoyi konferenciyyi, 3 – 6 grudnya 2013 r., Ukraina. – Kharkiv. – 2013. – S. 73. (In Russian).

15. Phase transitions and thermal evolution of multilayer films morphology / **S.I. Petrushenko**, A.L. Samsonik, V.N. Sukhov // Physics and technology of thin films and nanosystems: ICPTTFN-XVI : Proceedings of XVI International conference , 15 – 20 May 2017, Ukraine. – Ivano-Frankivsk. – 2017. – P. 38.

16. Solubility in thin Cu-Pb and Cu-Bi films / **S.I. Petrushenko**, V.N. Sukhov, O. I. Skryl // Chemistry, physics and technology of surface : Materiali konferenciyi 24-25 May 2017, Ukraine. – Kyiv. – 2017. – P. 125.

17. Thermal dispersion of polycrystalline Cu and Cu-Pb films / **S.I. Petrushenko**, V.N. Sukhov, O.O. Nevgasimov // Chemistry, physics and technology of surface : Materiali konferenciyi 24-25 May 2017, Ukraine. – Kyiv. – 2017. – P. 126.

18. Pereokholodzhennia lehkoplavkykh metaliv mizh sharamy bilsh tuhoplavkykh rehovyn / S. V. Dukarov, **S. I. Petrushenko**, V. M. Sukhov // EVRYKA-2017 : Materiali konferenciyi molodykh vchenykh, 16 – 18 travnya 2017, Ukraina. – Lviv. – 2017. – S. D. 6.

19. Rozchynnist u tonkykh plivkakh Cu-Pb i Cu-Bi / **S. I. Petrushenko**, S.V. Dukarov, Z. V. Bloshenko, V. M. Sukhov // EVRYKA-2017 : Materiali konferenciyi molodykh vchenykh, 16 – 18 travnia 2017, Ukraina. – Lviv, – 2017. – S. 151. (In Ukrainian).

20. Supercooling during the crystallization of In and Sn in Copper and Molybdenum based multilayer films / **S. Petrushenko**, Z. V. Bloshenko, O. I. Skryl // Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2017) : Proceedings of the 2017 IEEE 7th International Conference on. 10–15 September 2017, Ukraine. – Zatoka Part 1, – 2017. – P. 01PCSI13-1 – 01PCSI13-4

21. Fazovi peretvorennya ta temperaturna evolyutsiya morfologichnoi strukturi bagatosharovikh plivok / **S.I. Petrushenko**, S.V. Dukarov, O.L. Samsonik, V.M. Sukhov // Fizychni yavyshcha v tverdykh tilakh : Materiali XIII Mizhnarodnoyi konferenciyi 5 – 8 grudnya 2017 r., Ukraina. –KHarkiv. – 2017. – S. 66. (In Ukrainian).

22. Termichne dysperguvannja sucil'nyh polikrystalichnyh plivok Cu i Cu-Pb / **S. I. Petrushenko**, V. M. Sukhov, S.V. Dukarov, O. Nevgasymov // EVRYKA-2017 : Materiali konferenciyi molodykh vchenykh, 16–18 travnja 2017, Ukraï'na. – L'viv. – 2017. – S. D8.

## SCIENTIFIC WORKS WHICH MAKE ADDITIONAL RESULTS OF THE SCIENTIFIC RESULTS OF THE DIRECTORATE:

23. Petrushenko S. I. Pereokhlazhdenie pri kristallizatsii zhidkoj fazy legkoplavkogo komponenta v mnogoslojnykh plenках s razlichnym kharakterom vzaimodejstviya kontaktnykh par / **Petrushenko S. I.**, Dukarov S. V., Sukhov V. N. // Zhurnal fizyky ta inzhenerii poverkhni. – 2017. – T.1, №3. – S.295 – 302. (In Russian).

24 Petrushenko S. I. Supercooling during crystallization of fusible metal particles in multilayer “carbon-metal-carbon” films / **Petrushenko S.I.**, Dukarov S. V., Sukhov V. N // Problems of atomic science and technology. – 2016. – V. 104, № 4. – P.118 – 124.

The applicant's personal contribution consists in carrying out the main complex of experimental studies, making the necessary illustrative material, actively participating in the formulation of the research tasks, interpreting the results obtained and writing the text of the articles, oral and poster presentations. The applicant considers it a pleasant duty to express sincere gratitude to S.V. Dukarov, V.N. Sukhov, as well as to other co-authors, fruitful cooperation with which allowed to provide the works with a high scientific level

In the papers [2, 5, 7, 12, 15, 18, 20, 21, 23, 24] the results of investigation of supercooling during the crystallization of the melt of a fusible component in layered film systems are given. In these works, the applicant determined the supercooling values in the contact pairs studied, established and explained the effect of the bismuth condensation mechanism in Cu/Bi/Cu and Mo/Bi/Mo films on the temperature and the character of its crystallization. The software needed to carry out the research was developed by the applicant.

In scientific works [1, 3, 9, 11, 13], a applicant, using his own developed software, conducted a study of through porosity, which is formed in the films of fusible metals on an amorphous carbon substrate. The applicant determined the activation energy for pore formation. According to the theoretical models available in the literature, this energy was identified by the applicant with the activation

energy of surface self-diffusion. In the scientific papers [6, 8, 15, 17, 21, 22] the applicant studied the processes of thermal dispersion of Cu and Pb/Cu films. He personally discovered and explained the increase in the thermal stability of copper films, after their low-temperature annealing. He obtained a dimensional dependence of the dispersion temperature of copper films. He determined the influence of the liquid phase of lead on the activation energy of the dispersion of Pb/Cu binary film systems.

In scientific works [4, 10, 14, 15, 16, 19, 21], in the study of solubility in Pb/Cu and Bi/Cu films, the author personally received the samples and performed them *in situ* electron diffraction studies.

## ЗМІСТ

	стр.
СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ.....	5
ВСТУП .....	6
РОЗДІЛ 1 ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ТА ТЕРМІЧНА СТАБІЛЬНІСТЬ У НИЗЬКОВИМІРНИХ СИСТЕМАХ. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	15
1.1 Переохолодження при кристалізації рідкої фази .....	15
1.2 Дифузія у наносистемах.....	22
1.3 Термічне диспергування тонких плівок .....	23
1.4 Розчинність в наносистемах .....	26
1.5 Висновки та постановка завдання дисертаційного дослідження .....	27
РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МЕТОДИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ .....	31
2.1 Об'єкти дослідження.....	31
2.2 Установки для препарування зразків.....	32
2.3 Визначення товщини вакуумних конденсатів .....	34
2.4 Визначення температур фазових переходів у вакуумних конденсатах.....	36
2.4.1 Метод вимірювання електричного опору.....	36
2.4.2 <i>In situ</i> електронографічні дослідження вакуумних конденсатів. ....	39
2.5 Метод зразків змінного складу і змінного стану.....	42
2.6 Структурні дослідження плівок .....	44
Висновки до розділу 2 .....	46
РОЗДІЛ 3 ПЕРЕОХОЛОДЖЕННЯ ЛЕГКОПЛАВКОГО КОМПОНЕНТА В БАГАТОШАРОВИХ ПЛІВКАХ (Cu/Pb/Cu, Cu/Bi/Cu, Cu/Sn/Cu, Cu/In/Cu, Mo/Pb/Mo, Mo/Bi/Mo, Mo/Sn/Mo, Mo/In/Mo, C/Pb/C, C/Bi/C, C/Sn/C).....	47
3.1 Температурна залежність електричного опору в плівках міді.....	47

3.2 Переохолодження вісмуту між шарами міді.....	48
3.3 Фазові перетворення в плівках Pb/Cu.....	56
3.4 Температурна залежність електричного опору в плівках Sn/Cu і In/Cu .....	60
3.5 Переохолодження легкоплавких металів між шарами молібдену .....	64
3.6 Границі стабільності рідкої фази в багатошарових плівках на основі вуглецю .....	73
3.7 Фізичні причини стрибків електричного опору під час фазових перетворень в багатошарових плівках на основі міді, молібдену і вуглецю.....	81
Висновки до розділу 3 .....	91
<b>РОЗДІЛ 4 РОЗПАД СУЦІЛЬНИХ ПЛІВОК НА ОКРЕМІ ОСТРІВЦІ .....</b>	<b>92</b>
4.1 Температурні границі збереження електричної суцільності в плівках Cu і Pb/Cu.....	92
4.2 Температурне диспергування однокомпонентних плівок легкоплавких металів на аморфних вуглецевих підкладках .....	100
4.3 Дифузійні процеси в плівках Cu і Pb/Cu .....	112
4.3.1 Енергія активації відпалу мідних плівок .....	112
4.3.2 Енергія активації процесів пороутворення в плівках Cu і Pb/Cu .....	116
4.4 Структура диспергованих плівок.....	121
4.4.2 Кристалічна структура плівок.....	126
4.5 Фізичні чинники полегшення диспергування полікристалічних плівок міді рідким свинцем .....	128
Висновки до розділу 4 .....	131
<b>РОЗДІЛ 5 ЗБІЛЬШЕННЯ РОЗЧИННОСТІ В ВИСОКОДИСПЕРСНИХ СИСТЕМАХ Cu-Pb та Cu-Bi.....</b>	<b>132</b>
5.1 Взаємна розчинність в плівках Pb/Cu.....	135

5.2 Збільшення розчинності в високодисперсних плівках $\text{Bi}/\text{Cu}$ .....	139
Висновки до розділу 5 .....	143
ВИСНОВКИ.....	144
ПРИМІТКА .....	146
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	147
Додаток А.....	169

## СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

TEM – просвітлювальна електронна мікроскопія.

SEM – растрова електронна мікроскопія.

Полікор – вакуумовощільна кераміка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

MeV – мегаелектронвольти.

НОРД – насос, який охолоджується, розрядний діодний.

Термопара К-типу – хромель-алюмелієва термопара.

$f_0$  – резонансна частота кварцового резонатора.

$\rho^{\text{Quartz}}$  – густина кварцу.

$F$  – частотна стала для робочої кристалографічної площини.

$S_0$  – площа поверхні кварцового резонатора.

$T_s$  – температура кристалізації.

$T_1$  – температура плавлення.

$\Delta T$  – абсолютне значення переохолодження під час кристалізації.

$R$  – радіус пори.

$D_0$  – коефіцієнт поверхневої самодифузії.

$L$  – середній характерний розмір кристалітів, що оточують пору.

$\sigma$  – питома поверхнева енергія.

$\Omega$  – атомний об'єм.

$\mu$  – ширина граничного шару.

$E_a$  – енергія активації поверхневої самодифузії.

$k$  – стала Больцмана.

$h$  – товщина плівки.

$a$  – параметр кристалічної ґратки кристалів кубічної сингонії.

$T$  – температура (К, або  $^{\circ}\text{C}$ )



## ВСТУП

**Обґрунтування вибору теми дослідження.** Кінець 20 сторіччя ознаменувався видатними успіхами в сфері мініатюризації різноманітних електронних пристроїв. Це зумовило не тільки зменшення їхнього розміру, а й закономірним чином сприяло зниженню енергоємності експлуатації та підвищенню обчислювальної потужності сучасної електроніки. Однак подальший прогрес в цій галузі потребує досконального вивчення властивостей речовини, яка знаходиться в нанодисперсному стані. Так, важливу роль в сучасних технологіях відіграють питання стабільності різноманітних покриттів, буферних шарів і контактних доріжок, особливо у випадку впливу на них зовнішніх чинників і, в першу чергу, температури. Стабільність подібних структур визначається безліччю чинників: чистотою і структурою підкладки, її температурою під час отримання зразка, а також морфологією покриття. Тому для дослідження надійності різних технологічних шарів перспективними є вакуумні методи їх отримання, поєднанні з електронно-мікроскопічними способами їх вивчення. Таке поєднання дає можливість не тільки детально досліджувати структуру тонких плівок, але і завдяки застосуванню вакуумних методів отримання, які дозволяють створювати найбільш чисті структури, встановлювати фізичну основу процесів, що зумовлюють порушення суцільності досліджуваних зразків.

З іншого боку, поряд з розробкою методів створення стабільних технологічних шарів, виконання багатьох технічних завдань, які відносяться до галузі сучасної електроніки і сенсорної техніки, вимагає створення на заданій підкладці або в матриці масиву окремих частинок, розміри яких розподілені у вузькому і контрольованому інтервалі [1]. Так, багато досліджень присвячено вивченню можливості використання наночастинок золота і срібла як біосенсорів та елементів фотокаталітичних генераторів [2–5]. В інших наукових працях показано, що масиви частинок  $\text{SiO}_2$ , легованих

наночастинками золота або напівпровідників, так само як і однокомпонентні наночастинки благородних металів, мають широкі перспективи застосування в медицині і нанoeлектроніці, світлодіодах, квантових комп'ютерах, елементах сонячних батарей і біомітках [2, 6–9]. Для створення функціональних масивів наночастинок застосовуються різні методи. Так широкого поширення набули хімічні способи [10, 11], які особливо важливі для промислового виробництва подібних структур. Однак вони мають низьку обмежень, пов'язаних у першу чергу з недостатньою чистотою отримуваних речовин.

У зв'язку з цим, значні перспективи у вирішенні питань створення функціональних масивів наночастинок так само належать різним вакуумним методам, використання яких дає можливість значною мірою нівелювати вплив сторонніх домішок.

Відзначимо, що поширені вакуумні методи вимагають як один із технологічних етапів, нагрівання, або тривалого відпалювання плівки за температури, яка близька до температури плавлення відповідного матеріалу, або навіть її перевищує. Такі процеси часто є не тільки досить енергоємними, але й можуть спричинити забруднення плівок і зміну їхнього фазового стану. Крім того, вплив температур, достатніх для заданої зміни морфології, особливо при використанні багатокомпонентних систем, може спричинити їхню деградацію. Таким чином актуальною виглядає задача розробки методів створення масивів наночастинок за менших температур термічного впливу.

Крім того, варто відзначити, що не менш цікавими для дослідників, в порівнянні з «вільними» масивами наночастинок, є нанокомпозитні матеріали, у яких наночастинки впроваджені в матеріал масивної матриці. Нанорозмірні включення в таких матеріалах часто не тільки істотно змінюють властивості масивної матриці, але і самі можуть бути активними елементами окремих електронних пристроїв, таких як ключі, елементи пам'яті, перемикачі, тензодатчики [12] тощо.

Експлуатаційні властивості таких композитних матеріалів багато в чому пов'язані з фазовим станом включень і умовами протікання у нанорозмірному компоненті фазових перетворень. Це обумовлено тим, що багато з механічних властивостей кристалічних речовин істотно залежать від кінетики кристалізації, яка в першу чергу визначається досягнутою величиною переохолодження [13, 14].

Також прогнозування морфології вакуумних конденсатів у багатьох випадках неможливе без знання границь стабільності рідкої фази. Так, в [15] встановлено, що форма острівців, з яких складаються плівки вісмуту, конденсовані за механізмом пара-переохолодження рідина, визначається температурою підкладки. Для невеликих переохолоджень, тобто для частинок, отриманих поблизу температури плавлення, характерна сферична форма. В той час як частинки, отримані шляхом конденсації з парової фази на підкладку, температура якої знаходиться дуже близько до температури максимального переохолодження, мають неправильну форму, більш характерну для конденсації за механізмом пара-кристал.

Таким чином, вивчення границь термічної стабільності рідкої фази має важливе значення для багатьох прикладних застосувань. Особливо актуальними такі дослідження виглядають для систем типу «наночастинки в матриці», властивості яких багато в чому визначаються фазовим станом нановключень. Завдяки своїм унікальним властивостям, такі системи є перспективними об'єктами сучасних технологій. Зокрема, вони можуть використовуватися як різного роду температурні датчики і ключі, елементи оперативної і постійної пам'яті тощо. У той же час, наявні в літературі дані щодо особливостей переохолодження рідкої фази нановключень, впроваджених у кристалічну матрицю, розрізнені і часом суперечливі.

Враховуючі вищевикладене, тема дисертаційної роботи, яка спрямована на встановлення фізичних особливостей фазових переходів у багат шарових плівках (Cu/Pb/Cu, Cu/Bi/Cu, Cu/Sn/Cu, Cu/In/Cu, Mo/Pb/Mo, Mo/Bi/Mo,

Mo/Sn/Mo, Mo/In/Mo, C/Pb/C, C/Bi/C, C/Sn/C), а також термічної стабільності і процесів диспергування вакуумних конденсатів, є **актуальною**.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами.** Робота виконана на кафедрі експериментальної фізики Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна в лабораторії фізики тонких плівок у рамках держбюджетних науково-дослідних робіт: «Фазові перетворення в одно- та двокомпонентних нанорозмірних плівкових системах» (№ держреєстрації 0111U007956), «П'єзокварцовий резонатор як *in situ* метод дослідження фазових перетворень в нанорозмірних плівках металів та сплавів» (№ держреєстрації 0114U002586), «Фазові і структурні перетворення та електрокінетичні явища у двокомпонентних наносистемах» (№ держреєстрації 0115U000461), «Кінетика міжфазної взаємодії та дифузійних процесів в шаруватих плівкових» (№ держреєстрації 0115U000478). Модернізація наявного обладнання, необхідна для виконання дослідження, була частково здійснена в рамках виконання науково-технічних розробок «Модернізація вакуумного поста ВУП-5», «Модернізація високовакуумної камери «ОПУ 77М»», «Модернізація просвітлювального електронного мікроскопа ЕМВ 100 БР шляхом встановлення цифрової системи реєстрації зображень», які фінансувались Фондом розвитку і модернізації навчально-наукового обладнання Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Здобувач брав участь у виконанні зазначених НДР як виконавець, відповідальний виконавець або керівник: інженер та молодший науковий співробітник Науково-дослідної частини Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна.

**Мета і завдання дослідження.** Метою дисертаційної роботи є вирішення наукового завдання, яке полягає у визначенні границь стабільності рідкої фази в багатошарових плівкових системах (Cu/Pb/Cu, Cu/Bi/Cu, Cu/Sn/Cu, Cu/In/Cu, Mo/Pb/Mo, Mo/Bi/Mo, Mo/Sn/Mo, Mo/In/Mo, C/Pb/C, C/Bi/C, C/Sn/C), які є моделлю композитних систем типу «легкоплавка частинка у тугоплавкій матриці», а також встановлення

фізичної суті впливу наявності рідкої фази і кінетики нагрівання на температурну стабільність тонкоплівкових покриттів Cu та Pb/Cu і на розвиток дифузійних процесів у шаруватих плівкових системах. Зразки для дослідження отримували шляхом послідовної вакуумної конденсації при тиску залишкових газів  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  Па. Для вивчення плівок використовували оригінальний метод, заснований на вимірюванні електричного опору в циклах нагрівання-охолодження, а також стандартні методи електронної мікроскопії та *in situ* електроннографії.

Для досягнення зазначеної мети необхідно виконати такі завдання:

1. Розробити програмно-апаратний комплекс який забезпечить можливість вимірювання електричного опору багатошарових плівок при їх нагріванні та охолодженні безпосередньо у вакуумній камері.
2. Розробити систему нагрівання зразків для проведення *in situ* електроннографічних досліджень.
3. Розробити цифрову систему реєстрації електронно-мікроскопічних та електроннографічних зображень.
4. З використанням двох незалежних *in situ* методик визначити межі термічної стабільності рідкої фази у багатошарових плівках (Cu/Pb/Cu, Cu/Bi/Cu, Cu/Sn/Cu, Cu/In/Cu, Mo/Pb/Mo, Mo/Bi/Mo, Mo/Sn/Mo, Mo/In/Mo, C/Pb/C, C/Bi/C, C/Sn/C).
5. Встановити взаємозв'язок між морфологією легкоплавких включень та величиною переохолодження при їх кристалізації.
6. Вивчити процеси розпаду плівок легкоплавких металів (Pb, Sn, In) на аморфній вуглецевій підкладці.
7. Використовуючи методику зразків змінного складу та змінного стану дослідити процеси термічного диспергування плівок Cu та Pb/Cu. Встановити вплив складу та кінетики нагрівання на термічну стабільність плівок та на розвиток дифузійних процесів у них.
8. З використанням *in situ* електроннографічних досліджень вивчити розчинність у плівках Pb/Cu та Bi/Cu.

**Об'єкт досліджень** – границі стабільності рідкої фази в тонких шарах легкоплавкого металу (Pb, Bi, Sn, In), який знаходиться між шарами міді, молібдену або вуглецю. Стабільність полікристалічних плівок Cu та Pb/Cu і вплив на неї рідкої фази легуючого компоненту. Збільшення розчинності у високодисперсних системах Pb/Cu та Bi/Cu.

**Предмет досліджень** – багат шарові плівки, в яких шар або шари легкоплавких металів (Pb, Bi, Sn, In), розміщені між шарами міді, молібдену і вуглецю.

**Методи досліджень.** Препарування досліджуваних плівок здійснювали за методом термічного випаровування з незалежних джерел, у вакуумі  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  Па, який створювали з використанням безмасляних систем відкачування. Морфологію і мікроструктуру зразків вивчали з використанням растрового електронного мікроскопа Jeol JSM-840 та просвітлювальних електронних мікроскопів ПЕМ-125К, ЕМ-125 і ЕМВ-100БР. *In situ* електронографічні дослідження виконували в електронному мікроскопі ЕМВ-100БР, який оснащено розробленою в лабораторії оригінальною приставкою для нагрівання зразків безпосередньо в колоні електронного мікроскопа. Вимірювання електричного опору багат шарових плівок, як в процесі отримання, так і під час нагрівання та охолодження, проводили з використанням спеціально розробленої автоматизованої системи, яка дає можливість здійснювати до 10 вимірювань в секунду. Препарування зразків для дослідження термічної стабільності плівок Cu і Pb/Cu здійснювали методом змінного складу і змінного стану.

### **Наукова новизна отриманих результатів.**

1. Вперше з використанням незалежних *in situ* методик визначено температури максимального переохолодження при кристалізації шарів рідкої фази легкоплавких металів: Pb, Bi, Sn і In, що знаходиться між шарами тугоплавких матеріалів: С, Мо або Cu. Підтверджено зв'язок стрибків електричного опору багат шарових плівок із фазовими переходами, які відбуваються у вказаних системах.

2. Вперше показано, що морфологія включень Ві в багат шарових плівках Cu/Bi/Cu і Mo/Bi/Mo впливає на температуру і характер його кристалізації. Так, у тому випадку, коли вісмут в зразку міститься у вигляді єдиної системи включень, його кристалізація носить лавиноподібний характер і відбувається при температурі, близькій до 200°C. У той же час кристалізація вісмуту, який міститься у зразку у вигляді окремих, розрізнених частинок, відбувається в деякому інтервалі температур і завершується при 150°C та 90°C для плівок Cu/Bi/Cu і Mo/Bi/Mo відповідно.

3. Зміна електричного опору багат шарових плівок при фазовому переході легкоплавкого компонента пов'язана зі стрибком питомого електричного опору (Cu/Pb/Cu, Cu/In/Cu, Cu/Sn/Cu, Mo/In/Mo, Mo/Sn, Mo/Pb/Mo), механічними напруженнями в зразках (Cu/Bi/Cu, Mo/Bi/Mo) і контактними ефектами (C/Bi/C, C/Sn/C, C/Pb/C) на поверхні розділу між розплавом та шаром аморфного вуглецю.

4. Показано, що максимальна температура збереження електричної суцільності полікристалічних плівок міді збільшується в разі їх попереднього відпалу. Так відпал плівок міді товщиною 50 нм протягом 2 годин при температурі 150°C збільшує температуру їх переходу в кристалічний стан на 120 K.

5. Вперше встановлено, що плівки Pb/Cu, товщина яких становить 50 нм, на аморфній підкладці, незалежно від кінетики нагрівання, розпадаються на окремі островці при температурі плавлення свинцю вже тоді, коли його вміст перевищує 3 мас. %.

6. Визначено енергію активації термічного диспергування плівок Cu і Pb/Cu і показано що утворення в плівках рідкого свинцю приводить до зниження її значення.

7. Виявлено істотне збільшення розчинності міді в кристалічних свинцю та вісмуті у високодисперсних плівках Pb/Cu і Bi/Cu порівняно з масивними зразками. Для конденсованих плівок Pb/Cu вперше побудована температурна залежність розчинності міді в кристалічному свинці.

**Практичне значення отриманих результатів.** Отримані результати про температурний інтервал стабільності рідкого стану шарів Pb, Bi, Sn або In, які перебувають у контакті з більш тугоплавкими шарами (C, Mo або Cu) не тільки розширюють наявні уявлення про кінетику кристалізації, але й можуть бути використані у процесі розробки елементної бази систем із нанометровим розміром виконавчого пристрою.

Інформація про термічну стабільність мідних плівок може бути використана як при розробленні технологій, спрямованих на формування на підкладці системи ізольованих частинок, кожна з яких може виконувати роль сенсора, каталізатора тощо, так і для вирішення завдань що стосуються підвищення надійності існуючих та перспективних тонкоплівкових провідникових і буферних шарів, які знаходять всебічне застосування в сучасних технологіях. Нова інформація, щодо зміни розчинності високодисперсних компонентів у контактних парах Pb/Cu та Bi/Cu, може бути використана для прогнозування стабільності компонентів у процесі подальшої мініатюризації електронних пристроїв.

**Особистий внесок здобувача.** Здобувач брав особисту участь у формулюванні завдань дисертації, плануванні та проведенні експериментів. Автор безпосередньо виконав основний комплекс експериментальних досліджень, запланований в рамках проведення дисертаційної роботи. Розробив програмне забезпечення, необхідне для проведення експериментів і аналізу їх результатів. Опрацьовував експериментальні дані, брав участь в обговоренні і тлумаченні результатів, працював над текстом публікацій, виготовив ілюстративні і графічні матеріали.

Дисертації співавторів, у яких були використані результати спільних наукових робіт, відсутні.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на наукових семінарах, що проводились на кафедрі експериментальної фізики ХНУ імені В.Н. Каразіна, доповідалися і апробовувалися на таких вітчизняних і міжнародних наукових



конференціях: X Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах», 6 – 9 грудня, 2011 р., Україна, м. Харків; XIV International conference “Physics and technology of thin films and nanosystems: ICPTTFN-XIV”, 20 – 25 May 2013 у., Ivano-Frankivsk, Ukraine; VII Всеросійська науково-технічна конференція «Фізичні властивості металів та сплавів» ФСМиС-VII, 11 – 15 листопада 2013 р., Єкатеринбург, Росія; 11-та Міжнародна конференція. «Фізичні явища в твердих тілах», 3 – 6 грудня 2013 р., Україна, м. Харків; XV International Conference On Physics And Technology Of Thin Films And Nanosystems, 11 – 16 May, 2015 у., Ukraine, Ivano-Frankivsk; XVI International Conference On Physics And Technology Of Thin Films And Nanosystems, 15–20 May, 2017 у., Ukraine, Ivano-Frankivsk; Chemistry, physics and technology of surface, 24 – 25 May 2017 у., Ukraine, Kyiv; 7th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2017), 10 – 15 September, 2017 у., Ukraine, Zatoka; ЕВРИКА-2017 16 – 18 травня 2017 р., Україна, Львів; XIII Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах» 5 – 8 грудня 2017 р., Україна, м. Харків.

**Публікації.** За темою дисертаційної роботи здобувачем у співавторстві опубліковано 24 наукових праць. Серед них 8 статей у фахових наукових журналах, 14 тез доповідей на наукових конференціях та 2 статті, які додатково відображають результати роботи. 8 наукових праць проіндексовано міжнародною наукометричною базою Scopus.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертаційна робота викладена на 174 сторінках, включає в себе 61 рисунок і складається з вступу, п'яти розділів, одного додатку, висновків і списку використаних джерел, що включає 178 найменувань.

## РОЗДІЛ 1

### ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ТА ТЕРМІЧНА СТАБІЛЬНІСТЬ У НИЗЬКОВИМІРНИХ СИСТЕМАХ. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

#### 1.1 Переохолодження при кристалізації рідкої фази

Знання температурних інтервалів стабільності рідкої фази, а також особливостей її переходу в кристалічний стан має важливе значення не тільки для розуміння фізичної суті процесів, які відбуваються при кристалізації переохолодженого розплаву, але й для вирішення різних практичних завдань. Зокрема, дослідники зазначають, що можна виділити декілька станів переохолоджених рідин [16, 17, 18]. Автори наукових праць [19–22], вказують, що зі зменшенням температури (тобто зі зростанням величини переохолодження) спостерігаються зміни у структурі ближнього порядку переохолоджених розплавів. Крім того від ступеню переохолодження істотно залежить динаміка кристалізації, яка значним чином визначає будову і властивості матеріалу, що кристалізується [14, 23].

Однак, величина переохолодження схильна до впливу безлічі чинників, серед яких визначальними найчастіше стають різного роду нерозчинні домішки [24 – 26]. Це пов'язано з тим, що саме домішки є потенційними центрами кристалізації, на яких з'являються зародкові кристаліти, виникнення яких є необхідною умовою утворення нової фази. Щоб позбутися від них застосовуються різні методи, які спрямовані на зменшення вмісту домішок і підвищення гомогенності розплаву. Ці методи зазвичай засновані на попередньому хімічному очищенні і подальшому багаторазовому переплаві досліджуваних матеріалів. Для виключення впливу матеріалу тигля, в якому знаходиться досліджувана речовина, вказані заходи можуть доповнюватися безконтейнерними методиками шляхом проведення експериментів в умовах невагомості або електростатичної левітації [27, 28, 29]. Досить ефективним також є метод мікрооб'ємів. Він полягає в розбитті

речовини на велику кількість окремих ізольованих частинок. Оскільки число нерозчинних домішок, які можуть стати сторонніми центрами кристалізації, в початковому зразку, обмежене, то при достатньому ступені диспергування можлива наявність частинок, які взагалі не містять таких домішок.

Досить просто метод мікрооб'ємів може бути здійснений з використанням острівцевих вакуумних конденсатів, використання яких забезпечує високу чистоту і необхідну дисперсність досліджуваних речовин. Так, застосування вакуумних конденсатів дало можливість для низки металів, отримати рекордно глибокі переохолодження, які, ймовірно, відповідають гомогенній кристалізації [26, 30].

Під час вивчення фазових переходів в тонких плівках, а також пов'язаних з ними процесів (зокрема особливостей утворення і температурного інтервалу існування метастабільних фаз) накопичений істотний емпіричний матеріал, який стосується вільних частинок. Розроблено велику кількість експериментальних методик, серед яких слід відзначити електроннографічні [31], нанокалориметричні [32, 33, 34], акустичні [35]. Особливо слід відзначити метод зміни механізму конденсації, заснований на відмінності в морфології плівок, сконденсованих через рідку і тверду фазу [30, 36, 37, 38]. У цьому методі температура максимального переохолодження при кристалізації рідкої фази досліджуваної речовини визначається за температурою зміни механізму конденсації від пара-рідина до пара-кристал. Для визначення температури зміни механізму конденсації найбільш зручним є морфологічний критерій, який полягає в тому, що завдяки низькій в'язкості речовин в рідкому стані, форма частинок, конденсація яких здійснювалася в тверду і рідку фазу, виявляється різною. Найпростіше морфологічний критерій може бути застосований у випадку дослідження переохолодження речовин на підкладках, які не взаємодіють з розплавом. У цьому випадку рідкі частинки набувають чітко помітної сферичної форми. При дослідженні контактних пар з досить сильною взаємодією, тобто малим значенням контактного кута змочування підкладки

розплавом досліджуваного матеріалу [26], застосування морфологічного критерію виявляється дещо ускладненим. Це обумовлено тим, що в таких умовах, завдяки доброму змочуванню, рідкі частинки набувають значно більш плоску форму, порівняно з тими, які знаходяться на незмочуваних поверхнях. Однак схожий вигляд мають і ті частинки, які утворюються у випадку конденсації острівцевих плівок за механізмом пара-кристал. Через це ускладнюється визначення температури зміни механізму конденсації, а отже і температури максимального переохолодження при кристалізації рідкої фази.

Завдяки теоретичним дослідженням запропоновано низку аналітичних моделей, які дали можливість здійснити комп'ютерне моделювання процесів фазових переходів у різних матеріалах [39, 40].

Результати, отримані в [30, 36, 37, 38], а також в інших аналогічних наукових працях, присвячених дослідженню температурних границь стабільності рідкого стану вільних частинок металів і сплавів, свідчать про те, що в тому разі, коли конденсація плівок здійснюється в умовах, за яких частка домішок у зразку нехтовно мала, гранична температура стабільності рідкої фази визначається ступенем взаємодії розплаву з підкладкою. Як кількісна міра такої взаємодії може використовуватися відповідний крайовий кут змочування [26, 30]. При цьому температура кристалізації для частинок розміром понад 20 нм практично не залежить від їхнього розміру [31, 41].

Однак, багато з методів, які добре підходять для дослідження вільних частинок або тонких плівок на інертній підкладці, можуть бути обмежено застосовані для дослідження фазових переходів у багатошарових плівках, або зразках, в яких нановключення знаходяться в досить масивній матриці. Для дослідження фазових переходів в таких системах може застосовуватися поєднання вакуумних способів отримання з *in situ* методами дослідження. Ці підходи засновані на припущенні про те, що багатошарові плівки можуть використовуватися як модель системи типу «частинка в матриці». При цьому фазові перетворення в багатошарових плівках можуть супроводжуватися

різкою зміною їхніх електричних, механічних або акустичних властивостей. Такий підхід дає можливість реєструвати фазові переходи в тих зразках, для яких важко застосувати інші методи. Крім того отримання зразків методами вакуумної конденсації забезпечує мінімізацію впливу домішок, які, зазвичай, значно ускладнюють дослідження переохолодження.

Складність проведення та тлумачення результатів дослідження систем типу «легкоплавка частинка у тугоплавкій матриці» зумовлює те, що на даний час надійних і несуперечливих літературних даних про границі стабільності рідкого стану для подібних систем значно менше, ніж для вільних частинок. Так, автори статей [42, 43, 44] досліджуючи різні системи (ртуть-скло, алюміній-олово, алюміній-індій) не виявили розмірної залежності величини переохолодження. З іншого боку автори наукових праць [45, 46] вказують на те, що для широкого спектру контактних систем (In, Sn, Bi, Pb в алюмінієвій матриці і свинець в матриці з Ge,  $MgF_2$ , Al, Cu, Cr і Mn) відносно переохолодження при кристалізації впроваджених частинок може знижуватися при переході до частинок, які мають розмір менше 20 нм. У той же час автори праць [47] показали, що величина переохолодження наночастинок, які знаходяться в тугоплавкій матриці, може навпаки зменшуватися при зменшенні розміру легкоплавких включень. Крім зміни умов кристалізації, наявність твердої матриці, яка оточує нанорозмірні частинки, може вплинути і на інші процеси. Так у працях [48, 49, 50] їх автори вказують на явище перегріву, тобто збільшення температури плавлення компонента, впровадженого в масивну матрицю. Це явище зазвичай пояснюється впливом надлишкового тиску, який викликається наявністю твердої матриці. Крім того, в [51, 52] показано, що у нанокompозитних зразках можлива стабілізація кристалічних модифікацій, нестабільних у масивному стані.

Цікаві, як для фундаментальних наукових досліджень, так і для вирішення практичних завдань, результати отримані в [48]. Автори цієї наукової праці показали, що під час нагрівання і охолодження пористих

стекол, легованих наночастинками вісмуту, і багатошарових плівок, в яких тонкі шари вісмуту чергувалися з шарами  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , за певних температур відбувається різка зміна коефіцієнта оптичного пропускання зразків. Це явище автори пов'язують з плавленням і кристалізацією впроваджених наночастинок вісмуту. Гістерезис плавлення-кристалізації, який спостерігався авторами праці [48], досягає приблизно 200 K.

Дослідження особливостей переохолодження легкоплавких сплавів впроваджених в більш тугоплавку матрицю проведено в [53]. У цій роботі автори встановили, що плавлення нановключень In-Sn в алюмінієвій матриці відбувається в два етапи. Перший етап спостерігається істотно нижче температури, яку слід очікувати виходячи з діаграми стану контактної пари In-Sn. Така кристалізація, на думку авторів, обумовлена розмірним ефектом температури плавлення. При цій температурі плавиться невелика частина легкоплавкого сплаву, який наявний в системі. Другий етап відбувається при температурі, яка визначається фазовою діаграмою In-Sn, отриманою для макроскопічних зразків. На цьому етапі в рідкий стан переходить основна маса речовини. Крім того встановлені авторами особливості плавлення можуть розглядатися як вказівка на існування в системі метастабільних фаз. Схожі результати для частинок Pb-Sn в мідній матриці отримані авторами праці [54]. Вони встановили, що плавлення в цій системі також є багатоетапним процесом.

Відзначимо, що перегрів, який спостерігається у наночастинках, що впроваджені у тугоплавку матрицю, є досить цікавим явищем. Завдяки перегріву для наночастинок у твердій матриці можливо збільшення температури плавлення вище значень, характерних не тільки для вільних наночастинок із тим самим характерним розміром, але і для масивних зразків [48, 55]. Як пояснення цього явища автори зазвичай вказують на зовнішній додатній гідростатичний тиск, який діє на матеріал наночастинок з боку твердої матриці. Це, певною мірою, ріднить явище перегріву з добре відомим розмірним ефектом температури плавлення вільних малих частинок, для

пояснення якого можна користуватися поняттям від'ємного, тобто «розтягуючого» гідростатичного тиску. Наявність від'ємного тиску обумовлена особливим енергетичним положенням приповерхневих атомів, частка яких різко зростає після переходу від макро- до нанорозмірів [26].

Автори [53] встановили, що перехід зразків у кристалічний стан здійснюється в три етапи, кожен з яких відбувається при своїй температурі. Появу на нанокалориметричних кривих охолодження трьох дискретних піків, які відповідають різним температурам, автори пов'язали з зернограничною кристалізацією [56] і індивідуальною кристалізацією різних фаз сплаву, присутніх у зразку. Схожі результати отримані і в науковій праці [57], в якій встановлено, що кристалізація переохолодженого розплаву легкоплавких включень відбувається в широкому інтервалі температур. Дифузна кристалізація також виявлена в наукових працях [58, 59]. Автори ж [60] показали, що характер кристалізації (дифузний, або лавиноподібний) може визначатися матрицею, в якій міститься легкоплавкий компонент.

Таким чином, інформація щодо особливостей переохолодження при кристалізації рідкої фази в системах типу «легкоплавкий компонент у тугоплавкій матриці» недостатньо висвітлена в літературі. Результати, отримані для композитних матеріалів, часто є неоднозначними та суперечливими. Ймовірно, труднощі вивчення таких об'єктів обумовлені тим, що значна частина існуючих методів реєстрації фазових переходів, можуть бути обмежено застосовані для вивчення явищ, які відбуваються в наночастинках, впроваджених в масивну матрицю, а також технологічною складністю отримання подібних зразків, вільних від неконтрольованих домішок.

Деякі з процесів і явищ, які відбуваються в подібних системах, можна досліджувати з використанням багатошарових плівок [34]. Нові *in situ* методи вивчення границь стабільності рідкої фази в таких модельних системах запропоновані авторами праць [35, 61–64]. В основі цих методів лежить припущення про те, що плавлення і кристалізація дисперсної фази в

багатошарових плівках може супроводжуватися різкою зміною їхніх електричних [61 – 64] і пружних [35] властивостей. Багатошарові плівки, в яких тонкий шар легкоплавкого компонента знаходиться між шарами більш тугоплавкого, в зазначених наукових працях розглядаються як модель системи типу «легкоплавка частинка в тугоплавкій матриці».

Зокрема, в [35, 61 – 64] встановлено, що під час плавлення і кристалізації легкоплавкого компонента в багатошарових плівках на температурних залежностях їхнього електричного опору спостерігається різкий стрибок [61]. Використання зміни в'язкості легкоплавкого компонента під час його плавлення і кристалізації як критерію визначення температур фазових переходів запропоновано в [35]. У цьому методі конденсація зразків виконувалася на п'єзоелектричну кварцову пластину, резонансна частота, амплітуда коливань і особливо добротність якої змінюються у випадку зміни в'язкості конденсату. Відповідно різка зміна електричного опору плівки або коливальних характеристик п'єзоелектричної підкладки може бути використана для *in situ* визначення температури фазових переходів.

Серед основних переваг подібних підходів варто відзначити відносну простоту дослідження і високу відтворюваність результатів, яка обумовлена тим, що їх поєднання з методами вакуумної конденсації створює умови, за яких єдиною суттєвою домішкою в плівках буде матеріал матриці. У свою чергу матриця захищає переохолоджений розплав від попадання у нього сторонніх домішок, які можуть потрапити у розплав під час конденсації та в процесі проведення циклів нагрівання-охолодження. Це дає можливість наблизитися до максимально можливої для даної контактної пари величини переохолодження і, певною мірою, позбутися впливу погано контрольованих чинників. Також з використанням цих методів можна вивчати переохолодження для наночастинок, впроваджених в досить масивну матрицю, яка моделюється товстими шарами відповідного матеріалу. Зазначимо, що для подібних систем використання інших, зокрема прямих, методик (наприклад, електронографії) неможливе або недоцільне.



## 1.2 Дифузія у наносистемах

Дифузія є одним із основних явищ, відповідальних за велику кількість важливих технологічних процесів: спікання, легування поверхневих шарів кристалічних матеріалів, гомогенізація розплавів тощо. З іншого боку саме дифузійним шляхом найчастіше відбувається деградація і навіть повне руйнування нанoeлектронних пристроїв та інших подібних структур. Особливе значення дифузія набуває для речовин, які знаходяться в нанорозмірному стані. В цьому випадку, вже внаслідок малості характерних розмірів, процеси дифузії, швидкість яких виявляється занадто низькою для істотної зміни стану тіл макроскопічного розміру, можуть мати визначальний вплив на нанорозмірні зразки. Крім того, як впливає з аналізу літератури (див. наприклад наукові праці [65 – 68]), у тілах нанометрового розміру коефіцієнт дифузії значно зростає в порівнянні з величиною, характерною для масивного стану. Так, автори праці [65], встановили, що зменшення товщини шарів плівок Ag/Pd від 10/20 до 5/10 нм збільшує коефіцієнт дифузії на 4 порядки. В [66] отримана розмірна залежність енергії активації дифузії в плівках Cu/Ni і встановлено, що зменшення товщини плівок від 100 до 5 нм зменшує енергію активації дифузії в 5 разів. За оцінкою авторів коефіцієнт дифузії у цих зразках зростає на 10 порядків [66].

Істотна інтенсифікація дифузійних процесів виявлена в [67]. Автори вказують на наявність у дрібнозернистих зразках суттєвої магнітостимульованої дифузії при полях і температурах, які не викликають дифузійний масоперенос в масивних зразках.

Частіш за все підвищення дифузійної активності в наносистемах пояснюється збільшенням в тонких плівках та інших високодисперсних структурах відносного вкладу поверхні та границь зерен. У свою чергу саме границі кристалічних зерен разом з поверхнями суцільних плівок та наночастинок, завдяки наявності великої кількості дефектів (у першу чергу вакансій), є шляхами для прискореного протікання дифузії. Для пояснення

надзвичайно високих значень дифузії в високодисперсних речовинах застосовують різні моделі, наприклад, твердофазного розтікання і «килима, що розгортається» [68].

У свою чергу висока активність дифузійних процесів, характерна для нанорозмірних зразків, може спричинити (наприклад, шляхом зростання наскрізних пор), порушення шаруватої структури різних технологічних елементів сучасної електроніки. Такі процеси можуть зруйнувати суцільність буферних, сурфактантних або функціональних шарів. Це також може привести до виходу з ладу кінцевих пристроїв [69 – 73].

Таким чином, дослідження дифузійної активності в наносистемах виглядають актуальними для вирішення не тільки загальнонаукових, а й практичних задач.

### **1.3 Термічне диспергування тонких плівок**

Створення на підкладці системи окремих частинок із заданим розподілом за розмірами має важливе значення для вирішення практичних задач [1, 74 – 76]. Так, в [75] методами електродинамічного моделювання встановлено, що одновимірні масиви, які складаються зі сферичних наночастинок срібла з розміром не більше 30 нм, мають дуже вузькі лінії плазмонного резонансу (не більше декількох MeV). Наявністю періодичної системи ізольованих наночастинок в [76] пояснені вузькі лінії оптичного відгуку в масивах нанострижнів. Це дає можливість розглядати подібні масиви наночастинок як надзвичайно перспективні системи, що можуть бути застосовані у медицині [6] і техніці [77 – 80].

Для створення масивів наночастинок можуть використовуватися різні методи: хімічні [10, 11, 81, 82], фотолітографічні і методи, засновані на швидкому охолодженні розплавів. Але найбільш досконалі структури, які придатні як для практичного використання, так і для встановлення фізичних закономірностей, що визначають поведінку подібних систем, вдається отримати, використовуючи вакуумні методи препарування. Так, у [83, 84, 85]

показано, що після плавлення полікристалічної плівки яка знаходиться на аморфній вуглецевій підкладці, на ній формується масив ізольованих частинок. Їх розмір визначається початковою товщиною плівки. Авторами [86, 87] для створення масивів наночастинок золота і срібла використовувалася вакуумна конденсація матеріалів, виконана за механізмом пара-кристал. Згідно із результатами авторів [86, 87], морфологія сформованих частинок визначається масою речовини, що конденсувалася. В [26] показано, що утворення масиву ізольованих частинок на аморфній підкладці можливе шляхом конденсації речовини за механізмом пара-рідина. Термічне диспергування для створення масиву функціональних наночастинок використане в праці [88]. В ній показано, що відпал суцільних плівок кобальту за температури близько 1000 К викликає їх розпад на окремі частинки, які мають важливі для технічного застосування магнітні властивості.

Результати вивчення впливу температури на морфологію плівок золота наведені в [89]. Автори досліджували плівки золота товщиною 5 нм, які є острівцевими навіть за умови конденсації на підкладку, що має кімнатну температуру. Під час дослідження показано, що відпалювання таких плівок викликає кардинальну зміну їхньої морфології і відповідно оптичних властивостей. Це виглядає досить цікавим для різноманітних сфер практичного використання.

Схожі результати були отримані у науковій праці [90], автори якої досліджували поведінку плівок срібла при їх відпалюванні на кремнієвих підкладках. Вони встановили, що термічний вплив може викликати утворення на підкладці масиву наночастинок, форма яких нетривіальним чином залежить від температури відпалу. Так, під час відпалювання плівок срібла товщиною 60 нм за температури 300°C протягом 60 хв. у зразках виникали наскрізні пори. Аналогічний відпал, але виконаний вже при 400°C, спричиняє розпад плівок на велику кількість частинок, форма яких близька до сферичної. Подальший відпал, замість очікуваного збільшення

«сферичності» частинок, навпаки викликає те, що вони починають набувати менш правильну, витягнуту форму. А під час відпалювання зразків за температури  $800^{\circ}\text{C}$  частинки, з яких складаються плівки, набувають неправильну форму. Вони нагадують структури, які виникають, згідно із результатами наукової праці [90], в плівках, які нагрівалися до предплавильних температур. Розмір частинок срібла, як і загальна шорсткість плівки, спочатку збільшується з температурою відпалу, а починаючи з  $600^{\circ}\text{C}$  спостерігається його зменшення, викликане, ймовірно, розпадом частинок, які виникли раніше. Автори пов'язують цей процес із наближенням до температури плавлення срібла. Часткове плавлення компонентів, обумовлене в першу чергу розмірним ефектом, поряд із добрим змочуванням, яке на думку авторів має спостерігатися в системі Ag-Si, може викликати виникнення вказаних структур із поверхнею розвиненої форми. Подібну, досить нетривіальну, поведінку плівок у процесі їх відпалу так само виявлено в [91]. Автори встановили, що правильна, сферична форма частинок золота, яка спостерігається у зразках на кремнієвій підкладці, відпалених при температурі  $550^{\circ}\text{C}$ , змінюється після нагрівання до  $850^{\circ}\text{C}$ . Аналогічно з [90], в [91] така поведінка пов'язується із наближенням до температури плавлення відповідної евтектики.

Вплив атмосфери, в якій здійснюється відпал плівок на їхню структуру досліджено в науковій праці [92]. Зокрема, автори встановили, що процеси коагуляції плівок відбуваються більш інтенсивно під час «вакуумного» відпалу, ніж під час «атмосферного». Також в [92] виявлено, що при відпалі зразків за температур, які перевищують температуру плавлення золота, спостерігається укрупнення невеликих крапель, на які розпадається вихідна суцільна плівка безпосередньо під час плавлення.

Відзначимо, що вакуумні методи створення масивів ізольованих наночастинок, засновані на термічному диспергуванні початково суцільної плівки, вимагають використання температур, близьких до температури плавлення. Такі процеси зазвичай є не тільки енергетично витратними, але і

можуть викликати забруднення плівок [93] і зміну їх фазового стану [94, 95]. Крім того, вплив температур, достатніх для необхідної зміни морфології плівок, особливо при використанні багатокомпонентних систем, може спричинити їхню деградацію [96].

#### **1.4 Розчинність в наносистемах**

Взаємна розчинність компонентів є важливою характеристикою контактної системи, яка визначає надійність структур, виготовлених на основі обраних компонентів. Її значення дає можливість модифікувати поверхневі шари матеріалів і, врешті-решт, лімітує процес подальшої мініатюризації нанoeлектронних пристроїв. Зокрема розчинення компонентів, поряд з їхньою взаємною дифузією [97], інтенсивність якої, як правило, збільшується у нанорозмірних зразках [98, 99], може бути причиною прискореного руйнування пристроїв і деградації їхніх компонентів. Особливе значення питання розчинності набувають під час дослідження і практичного використання тонких сурфактантних шарів [100], мала товщина яких може зумовити значне збільшення розчинності. З іншого боку часткове розчинення компонентів може бути використане для цілеспрямованої зміни властивостей функціональних матеріалів [101].

На сьогоднішній день в літературі є докладні відомості про величини розчинності та їх температурну залежність для двокомпонентних систем у масивному стані. Однак, як впливає з теоретичних міркувань [101, 102], розчинність, в разі високодисперсних зразків може істотно збільшитися. Теоретичні міркування підтверджуються експериментальними дослідженнями, які свідчать про те, що збільшення розчинності у нанозразках є типовим явищем. Зокрема, результати [97, 98] свідчать про зниження температури утворення твердих розчинів у тонких плівках Au-Ni і Ag-Pb. В [103] встановлено, що розчинність вуглецю в наночастинках золота розміром 5 нм підвищується порівняно зі значенням, характерним для

масивних зразків, на чотири порядки. Збільшення взаємної розчинності легкоплавких металів виявлене у [57].

Ефективним методом, який дає можливість отримувати дані про розчинність в нанозразках, є вивчення залежності параметра кристалічної ґратки від температури. Подібні дослідження можуть здійснюватися з використанням рентгеноструктурних або, що більш доцільно для нанооб'єктів, електронографічних методик. Як відомо, під час утворення твердого розчину спостерігається зміна параметра кристалічної ґратки його компонентів. У першому наближенні для ізоструктурних контактних пар, параметр ґратки твердого розчину заміщення є лінійною функцією його складу. Ця обставина дає можливість використовувати електронографічні дослідження для визначення розчинності в тонких плівках.

### **1.5 Висновки та постановка завдання дисертаційного дослідження**

З аналізу викладених вище літературних даних можна зробити такі основні висновки.

1. У літературних джерелах представлено результати досліджень, які стосуються переохолодження при кристалізації рідкої фази зразків, що знаходяться в стані, близькому до вільного. У той же час інформації про особливості переохолодження частинок, впроваджених в матрицю, яка під час дослідження продовжує знаходитися у твердому стані, значно менше. Так, наприклад, явище перегріву, яке може бути викликане зовнішнім тиском матриці, саме по собі робить дещо неоднозначним визначення відносних значень переохолодження. Інформація стосовно впливу розмірного чинника на величину переохолодження при кристалізації подібних об'єктів також є досить суперечливою. В різних наукових працях повідомляється про різний характер розмірної залежності величини переохолодження наночастинок, які знаходяться у масивній матриці [44, 47, 48].

При цьому наночастинки, впроваджені в масивну матрицю, в багатьох випадках значно змінюють її властивості. А плавлення і подальша

кристалізація нанокomпонентів можуть викликати стрибки провідності [61], пружності [35], коефіцієнта оптичного пропускання тощо. Також варто відзначити, що подібні об'єкти (нагрівання та охолодження яких супроводжуються значною і різкою зміною їхніх електричних або механічних властивостей) можуть знайти застосування в сучасних технологіях. Так, вони можуть використовуватися як різного роду температурні датчики і ключі, елементи пам'яті тощо.

2. Успішне виконання багатьох технічних завдань (які відносяться до області мікро- і нанoeлектроніки, сенсорної техніки, зеленої енергетики тощо) може вимагати вирішення двох протилежних задач. В одних випадках потрібно забезпечити створення надійних, стабільних функціональних шарів, які тривалий час зберігають морфологічну суцільність в умовах термічного впливу. В інших випадках необхідна розробка методів формування масивів розрізнених частинок.

Незважаючи на значний обсяг досліджень, присвячених вивченню зазначених питань, вплив саме морфологічного чинника на стабільність тонких плівок в літературі висвітлено недостатньо. Крім того існуючи широко поширені методи виготовлення масивів наночастинок (найчастіше застосовуються хімічні способи, високотемпературний відпал і плавлення плівок на аморфних підкладках) потребують удосконалення.

3. Значну роль у деградації електронних пристроїв, в порівнянні з порушенням морфологічної суцільності функціональних шарів, відіграє розчинення контактуючих елементів один в одному. Аналіз літературних даних свідчить про те, що в низькорозмірних системах може спостерігатися значне збільшення розчинності в порівнянні з масивними зразками. Крім того низька міркувань вказує на те, що у випадку бінарних плівок з істотно різними температурами плавлення компонентів, утворення рідкої фази більш легкоплавкого шару може значно полегшити диспергування багатокомпонентних систем. Значну роль у цьому процесі може відігравати розчинення компонентів, завдяки якому розпад плівки на окремі острівці

буде відбуватися шляхом рідкофазного масоперенесення. Однак наявні експериментальні дані стосовно розчинності речовин у нановимірному стані досі обмежені.

Зважаючи на аналіз наукових праць, який наведений в першому розділі дисертаційної роботи, актуальними стають саме комплексні дослідження процесів, що відбуваються при нагріванні та охолодженні багат шарових плівок. Зокрема, оскільки такі плівки розглядаються як ефективна модель нанокompозитної системи типу «частинка у тугоплавкій матриці», визначення температур фазових переходів (яке може здійснюватися *in situ*, як з використанням прямих, так і непрямих методик) розширить наукові уявлення про межі стабільності рідкої фази у композитних матеріалах. Дослідження морфологічних змін, які відбуваються в плівках різного складу, може бути ефективно використане для вивчення процесів їх розпаду. А контрольована зміна складу створює можливість виокремити процеси, які відбуваються саме завдяки рідкій фазі. Нарешті використання вакуумних конденсатів, які забезпечують сталість та відтворюваність характеристик, надасть дослідженням комплексного характеру та дозволить систематизувати інформацію, що стосується явищ, які на перший погляд слабо пов'язані між собою.

Враховуючі вищевикладене метою дисертаційної роботи є вирішення наукового завдання, яке спрямоване на комплексне дослідження переохолодження рідкої фази легкоплавкого компоненту у багат шарових плівках та процесів їх термічного диспергування.

Для досягнення зазначеної мети необхідно виконати такі завдання:

1. Розробити програмно-апаратний комплекс який забезпечить можливість вимірювання електричного опору багат шарових плівок при їх нагріванні та охолодженні безпосередньо у вакуумній камері.
2. Розробити систему нагрівання зразків для проведення *in situ* електронографічних досліджень.



3. Розробити цифрову систему реєстрації електронно-мікроскопічних та електроннографічних зображень.

4. З використанням двох незалежних *in situ* методик визначити межі термічної стабільності рідкої фази у багатошарових плівках (Cu/Pb/Cu, Cu/Bi/Cu, Cu/Sn/Cu, Cu/In/Cu, Mo/Pb/Mo, Mo/Bi/Mo, Mo/Sn/Mo, Mo/In/Mo, C/Pb/C, C/Bi/C, C/Sn/C).

5. Встановити взаємозв'язок між морфологією легкоплавких включень та величиною переохолодження при їх кристалізації.

6. Вивчити процеси розпаду плівок легкоплавких металів (Pb, Sn, In) на аморфній вуглецевій підкладці.

7. Використовуючи методику зразків змінного складу та змінного стану дослідити процеси термічного диспергування плівок Cu та Cu/Pb. Встановити вплив складу та кінетики нагрівання на термічну стабільність плівок та на розвиток дифузійних процесів у них.

8. З використанням *in situ* електроннографічних досліджень вивчити розчинність у плівках Pb/Cu та Bi/Cu.

## РОЗДІЛ 2

### ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МЕТОДИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

У даному розділі наведено опис обраних об'єктів дослідження і способів їх отримання. Представлено опис методу вимірювання електричного опору плівок в процесі їх нагрівання і охолодження як засобу *in situ* визначення температур фазових перетворень в багатошарових вакуумних конденсатах. Розглянуто метод зразків змінного складу і змінного стану, який надає можливість отримати в рамках одного експерименту, тобто в абсолютно однакових умовах конденсації набір станів плівки, які відповідають нагріванню зразків до різних температур.

#### 2.1 Об'єкти дослідження

Як об'єкти дослідження були обрані бінарні багатошарові плівки, у яких тонкий шар легкоплавкого металу (Bi, Pb, Sn, In) знаходиться на поверхні або між шарами більш тугоплавких речовин (Cu, C, Mo). Бінарні системи, обрані як об'єкти дослідження, відрізняються як за характером фазових діаграм контактних пар між собою, так і за ступенем взаємодії розплаву легкоплавкого металу з тугоплавкими шарами. Зазначимо, що як числова міра ступеню взаємодії зазвичай використовується крайовий кут змочування розплавом тугоплавкого компонента [26, 105].

Найбільш простим для дослідження класом систем є плівки типу «легкоплавкий метал – аморфний вуглець», для яких характерне практично повне незмочування аморфної підкладки розплавом обраних компонентів. При цьому легкоплавкі метали, навіть за температур, які істотно перевищують температуру плавлення, не утворюють з аморфним вуглецем хімічних сполук і нових фаз. Вказані системи використовувалися як для вивчення границь стабільності рідкої фази в багатошарових плівках, так і для вивчення термічного диспергування плівок та відпрацювання методики

оцінки енергії активації самодифузії в суцільних полікристалічних плівках, шляхом вивчення температурної залежності середнього розміру пор.

Дещо складнішим є тлумачення результатів дослідження процесів, які відбуваються в металевих контактних парах, компоненти яких не утворюють сполук та мають малу розчинність у твердому стані (Cu/Bi, Cu/Pb, Mo/Bi, Mo/Pb). Низька розчинність компонентів у твердому стані, відсутність у даних контактних парах додаткових фаз і хімічних сполук, поряд з практично необмеженою розчинністю в рідкому стані, дає можливість досить просто тлумачити результати досліджень величин переохолодження при кристалізації розплаву легкоплавкого компонента. На відміну від вуглецю, молібден і мідь досить добре змочуються розплавами вісмуту і свинцю, що, як випливає з наявних теоретичних міркувань і експериментальних результатів [26], не може не позначитися як на величині переохолодження при кристалізації рідкої фази, так і на кінетиці кристалізації.

Найбільш складними для вивчення переохолодження є плівки In/Cu, Sn/Cu, Sn/Mo і In/Mo. Фазові діаграми цих контактних пар мають складний вид. Для цих систем характерним є утворення різних фаз, хімічних сполук і досить значна розчинність компонентів у твердому стані.

## **2.2 Установки для препарування зразків**

Плівки, обрані як об'єкти дослідження, отримували шляхом пошарової вакуумної конденсації методом термічного випаровування елементів з незалежних джерел. Метали випаровували з молібденових, танталових і вольфрамових випарників, які нагрівали шляхом прямого пропускання електричного струму. Вуглець випаровували з вольтової дуги, яка створювалася завдяки пропусканню електричного струму між двома приведеними у контакт вуглецевими стрижнями. Наявні в вакуумних камерах системи рухомих екранів дозволяли, в залежності від завдань конкретного експерименту, отримувати багатошарові плівки з заданим чергуванням шарів досліджуваних компонентів.

Напилення зразків здійснювалося як в промисловому вакуумному пості ВУП-5, так і в оригінальних вакуумних установках, створених на базі високовакуумних насосів типу НОРД. Варто зазначити, що в рамках виконання роботи для покращення вакуумних умов, які реалізуються в робочій камері ВУП-5, була проведена його модернізація. Штатний дифузійний насос, головним недоліком якого є забруднення відкачуваного об'єму парою вакуумного масла і продуктами його термічного розкладання, був замінений турбомолекулярним. Це дозволило отримати практично «безмасляний» вакуум.

Для дослідження об'єктів в умовах більш «чистого» вакууму, в порівнянні з тим, який може забезпечити модернізована вакуумна система ВУП-5, використовувалася створена під час підготовки до проведення дослідження оригінальна вакуумна камера, схема якої представлена на рис. 2.1.

Попередній вакуум в установці створюється механічним форвакуумним насосом на вході якого для покращення попереднього вакууму встановлена пастка, що охолоджується рідким азотом. Ця пастка перешкоджає зворотному потоку пари масла з форвакуумного насоса в вакуумну камеру. Високовакуумна система складається з двох магніторозрядних насосів типу НОРД. При цьому НОРД-100 встановлений на високовакуумному вентилі (К1), який дозволяє відсікати насос від об'єму камери. Це дає можливість уникнути забруднення насоса атмосферними газами під час розгерметизації установки. Це полегшує початок високовакуумного відкачування. НОРД-250, для забезпечення максимальної швидкодії, встановлений безпосередньо на вхідному фланці вакуумної камери. Вакуумна комутація забезпечується трьома високовакуумними вентилями. Для контролю вакууму використовуються два термопарних (встановлених на форвакуумній лінії і безпосередньо у вакуумній камері) і один іонізаційний манометричний перетворювач, який вимірює тиск залишкових газів в відкачуваному об'ємі. Установка оснащена струмовими та вимірювальними входами, вікнами для

візуального контролю процесів напilenня та відпалу, а також поверхнею, що може бути охолоджена рідким азотом.

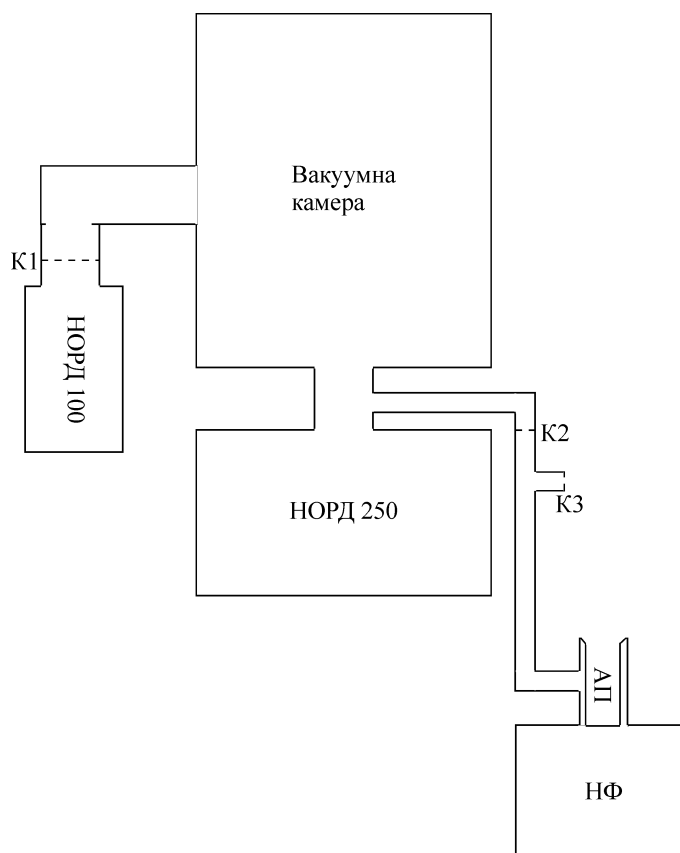


Рис. 2.1. Схематичне зображення вакуумної камери, модернізованої під час виконання роботи. НФ – механічний форвакуумний насос, АП – азотна пастка, K1, K2, K3 – вакуумні вентилі.

### 2.3 Визначення товщини вакуумних конденсатів

Для визначення товщини конденсованої плівки можуть застосовуватися різноманітні методи. Наприклад, можливий розрахунок товщини за повним випаровуванням заздалегідь відомої маси речовини, поляриметричні, інтерференційні, профілометричні методи тощо. Однак, зазвичай під час проведення експерименту необхідно визначати товщину плівки *in situ*, тобто безпосередньо в процесі конденсації. Тому зазначені вище методи обмежено підходять для визначення товщини плівок, інші конструктивно складні або ж не забезпечують необхідну точність. Досить простим підходом, який робить

можливим виконання *in situ* контролю товщини засновується на зважуванні речовини, яка конденсується. Для технічної реалізації цього підходу використовують різні підходи, серед яких найбільш зручним виглядає метод кварцового резонатора [106].

Використання кварцових резонаторів для вимірювання масової товщини конденсованих плівок запропоновано авторами наукових праць [107, 108]. Авторами було показано, що зміна резонансної частоти коливань кварцовою пластини при конденсації на неї шару металу масою  $dm$  визначається за формулою:

$$\Delta f = -\frac{dm}{F\rho^{\text{Quartz}}S_0}f_0(f_0 - 2\Delta f), \quad (2.1)$$

де  $f_0$  – резонансна частота кварцу,  $\rho^{\text{Quartz}}$  – густина кварцу,  $F$  – частотна стала для робочої кристалографічної площини,  $S_0$  – площа поверхні кварцового резонатора. У тому випадку, коли електроди збудження займають не всю поверхню резонатора, а лише її деяку частину, під  $S_0$  слід розуміти площу електродів. Це пов'язано з тим, що амплітуда коливань кварцової пластини поза електродами досить мала. Відповідно конденсація речовини на цю поверхню вносить незначний вклад в резонансну частоту датчика.

Припустимо, що маса осаджуємої речовини значно менша за масу резонатора. У цьому випадку  $f_0\Delta f \gg f_0\Delta f$ , що дає можливість (у припущенні рівномірності розподілу шару конденсату по поверхні кварцу) вимірявши  $\Delta f$  і знаючи  $F$ , визначити приріст маси  $\Delta m$ . Це у випадку відсутності розмірної залежності густини робить можливим визначення товщини шару ( $h$ ), який конденсується. Для цього перетворимо вираз (2.1) до такого вигляду:

$$h = \frac{F\rho^{\text{Quartz}}S_0}{f_0^2\rho_M S}\Delta f = \frac{1}{c}\Delta f \quad (2.2)$$

де  $c = f_0^2\rho_M S / F\rho^{\text{Quartz}}$  – чутливість кварцового датчика,  $\rho_M$  – густина конденсованого металу,  $S$  – площа електрода, на яку конденсується метал.

Резонансна частота кварцового датчика вимірювалася частотоміром, спроектованим і виготовленим в лабораторії на базі мікропроцесорної техніки. Частотомір має можливість кожної секунди визначати частоту з точністю 0,25 Гц. У разі необхідності точність вимірювання частоти кварцового резонатора може бути збільшена шляхом збільшення часу накопичення, тобто завдяки зменшенню частоти вимірювань.

Слід зауважити, що крім маси резонатора на його частоту впливає температура кварцового датчика, яка може значно збільшуватися в процесі конденсації через радіаційне нагрівання від випарника та вплив нагрівачів, які виконують нагрівання підкладки, зразка або через прогрівання корпусу вакуумної камери. Для мінімізації даного ефекту, в рамках досліджень, представлених в даній роботі, відстань від кварцового датчика до випарника була не менше 100 мм, загальний час конденсації не перевищував кількох хвилин, а нагрівачі ізолювали від кварцового датчика металевими екранами. Крім того, використовували термостабілізовані кварци АТ-зрізу. Тому температурною зміною резонансної частоти під час конденсації можна було знехтувати. У роботі використовували кварцові пластини з частотою основної гармоніки 4,2 МГц, що давало можливість визначати товщину плівок з необхідною точністю у значному інтервалі товщин.

## **2.4 Визначення температур фазових переходів у вакуумних конденсатах**

**2.4.1 Метод вимірювання електричного опору.** Як базовий метод визначення температури плавлення і кристалізації легкоплавкого компонента в багатошарових плівках був обраний метод вимірювання електричного опору зразка в процесі його нагрівання і охолодження безпосередньо у вакуумній камері. Ця методика вперше була запропонована авторами праці [61]. В основі цього підходу лежить припущення про те, що плавлення і кристалізація легкоплавкого шару в багатошарових плівках може супроводжуватися значною зміною їхньої електричної провідності.

Очевидно, що це може бути використано для *in situ* реєстрації температур фазових переходів.

Для практичної реалізації даного методу була розроблена спеціальна вимірювальна комірка (рис. 2.2), яка являє собою дві сплавлені, або склеєні між собою пластинки з діелектричного матеріалу та з розташованою між ними термопарою К-типу. Перед склеюванням в одній з пластин робили отвори, через них кілька разів промотували мідний дріт, який ставав основою для контактних майданчиків. Створена система контактів забезпечує вимірювання електроопору зразків за чотирьохточковою схемою. Після склеювання або спікання робоча сторона вимірювальної комірки шліфувалась та полірувалась. Потім шляхом вакуумного напилення через спеціальну маску на робочу сторону комірки осаджували систему електричних контактів, на яку згодом конденсували досліджувані багатоплівкові плівки.

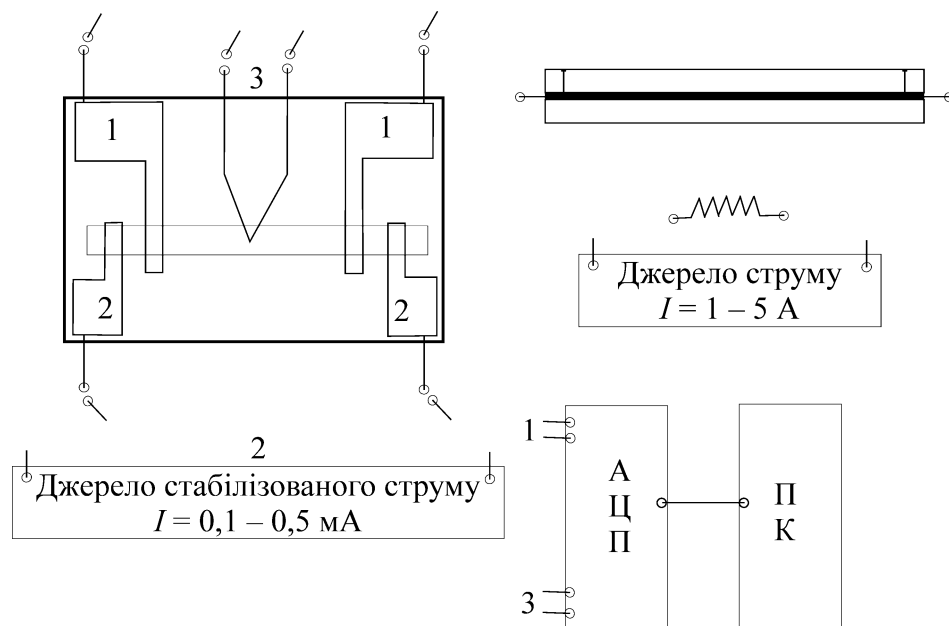


Рис. 2.2. Схема вимірювальної комірки для визначення температурної залежності електричного опору зразків в циклах нагрівання-охолодження. 1 – вимірювальні електричні контакти, 2 – струмові електричні контакти, 3 – хромель-алюмелева термопара.



Для нагрівання зразків використовували піч променевого нагрівання, яка являє собою вольфрамову спіраль радіусом 2 – 3 мм і довжиною 1 см, що знаходиться на відстані близько 1 см від зворотного боку комірки.

Застосування зазначених вимірювальних комірок дозволило не тільки підвищити надійність реєстрації температур фазових перетворень в порівнянні з більш ранньою реалізацією методу [61], виконаною на базі притискних контактів, але і завдяки малій масі комірки (1,5 – 2 г) та використанню печі променевого нагрівання надало можливість значно розширити доступний інтервал швидкостей нагрівання і охолодження зразків.

Для вимірювання електричного опору досліджуваних зразків в рамках виконання роботи на базі прецизійного модуля аналогового вводу Advantech USB 4718 розроблено програмно-апаратний комплекс, який дає можливість з частотою до 10 Гц виконувати автоматичне вимірювання температури і відповідного їй електричного опору зразка.

Живлення спіралі печі променевого нагрівання здійснювався від програмованого джерела стабілізованого струму і напруги Hyelecs HY3020MR. Джерело стабілізованого постійного струму, необхідне для вимірювання електричного опору досліджуваних шаруватих систем, було створено на базі гальванічного елемента, що дозволило практично повністю позбутися пульсацій.

Запис результатів вимірювання температури зразка та відповідного електричного опору здійснювався з використанням спеціально розробленого програмного забезпечення, скріншот робочого вікна якого наведено на рис. 2.3. Програмне забезпечення, розроблене здобувачем у ході виконання дисертаційного дослідження, забезпечило можливість автоматичної реєстрації та зберігання значень температури та відповідного їй електричного опору з частотою до 10 Гц. Система має можливість реєструвати температуру за даними кількох термопар (можливе одночасне використання термопар різних типів).

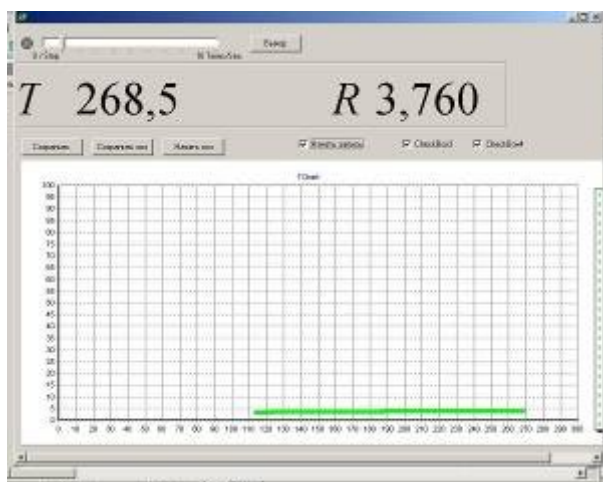


Рис. 2.3. Робоче вікно програмного комплексу автоматичної реєстрації температури і електричного опору зразка.

#### 2.4.2 *In situ* електронографічні дослідження вакуумних конденсатів.

Варто відзначити, що метод вимірювання електричного опору зразків, взагалі то кажучи, є непрямим засобом визначення температур плавлення та кристалізації і потребує незалежного підтвердження. Пряма реєстрація фазових переходів у тонких плівках може бути виконана електронографічними методами. Для проведення *in situ* електронографічних досліджень використовувався електронний мікроскоп ЕМВ-100БР, модернізований в ході виконання даної роботи. Так для забезпечення можливості нагрівання та охолодження зразка безпосередньо в колоні електронного мікроскопа використовувався оригінальний тримач зразка. Він встановлюється замість невикористовуваних в режимі електронографії стигматорів проекційної системи. Відзначимо, що даний тримач був розроблений і виготовлений співробітниками лабораторії.

Вказаний тримач являє собою масивний, в порівнянні зі зразком, блок з резистивним біфілярним нагрівальним елементом і термопарою К-типу. Він забезпечує можливість кріплення стандартних електронно-мікроскопічних сіточок. Живлення резистивного нагрівального елементу здійснюється стабілізованим керованим джерелом постійного струму Hyelecs HY3020MR, а температура вимірюється цифровим мультиметром Axiomed AX18B.



Рис. 2.4. Фотографія виготовленого в лабораторії тримача для нагрівання зрізків під час проведення електронографічних досліджень. Тримач встановлено замість стигматорів проекційної системи.

Керування процесом нагрівання здійснюється в автоматичному режимі з використанням оригінального програмного забезпечення. Розроблений програмно-апаратний комплекс робить можливим в автоматичному режимі підтримувати температуру нагрівального блоку з точністю  $\pm 1$  К. Шляхом градуювання тримача за температурами плавлення легкоплавких металів встановлено, що температура нагрівального блоку відрізняється від температури зразка на сіточці не більше ніж на 5 К. Проведена модернізація дала можливість використовувати мікроскоп як для виконання досліджень границь стабільності рідкої фази, так і для вивчення розчинності у високодисперсних системах методом *in situ* електронографії.

На рисунку 2.5 наведені електронограми, отримані у модернізованому просвітлювальному електронному мікроскопі від металевих тонкоплівкових зразків на аморфній вуглецевій підкладці, які відповідають температурам що нижче та вище температури плавлення металевого шару. Як бачимо утворення рідкої фази у зразку супроводжується зникненням дифракційних

рефлексів від кристалічної ґратки легкоплавкого компоненту. Це може бути використано для визначення температур фазових перетворень.

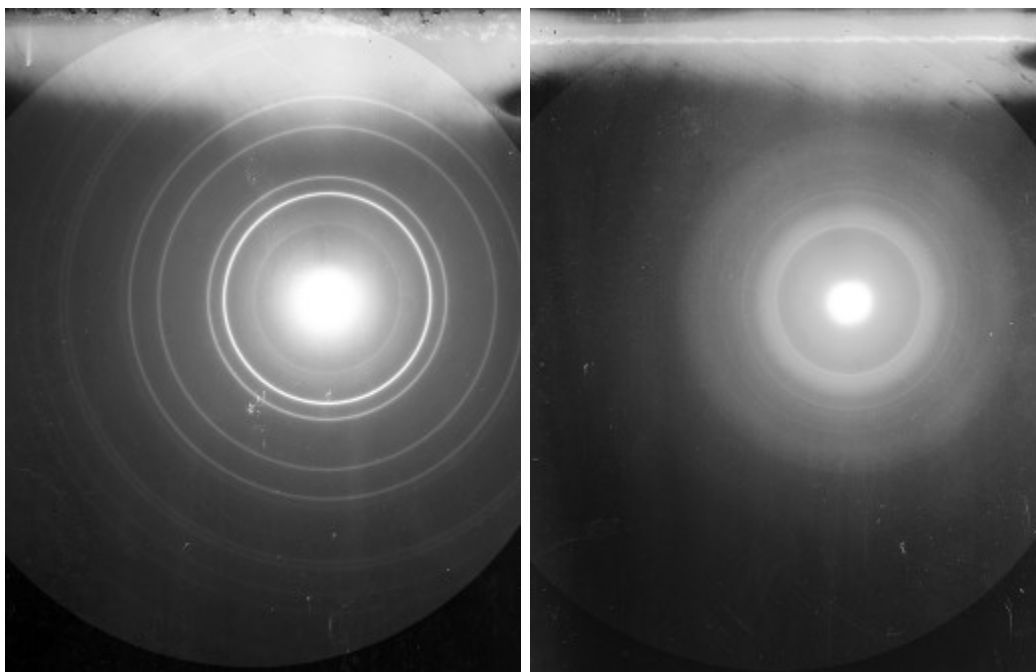


Рис. 2.5. Електронограми, отримані в модернізованому електронному мікроскопі ЕМВ-100БР. Знімки відповідають кристалічним (зліва) і розплавленим (справа) плівкам.

Наступний етап модернізації електронного мікроскопа ЕМВ-100БР був пов'язаний з необхідністю переходу на цифрову систему реєстрації дифракційних картин і електронно-мікроскопічних зображень. Для цього були розроблені та виготовлені спеціальні адаптери нижнього порту електронного мікроскопа і прозорі екрани, покриті шаром люмінофора. Розроблене і встановлене обладнання дає можливість з використанням цифрової фотокамери здійснювати реєстрацію електронномікроскопічних та електронографічних зображень. Для забезпечення можливості керування розробленою цифровою системою реєстрації безпосередньо з ПК на базі вільно поширюваного програмного забезпечення були розроблені необхідні програмні засоби (рис. 2.6).

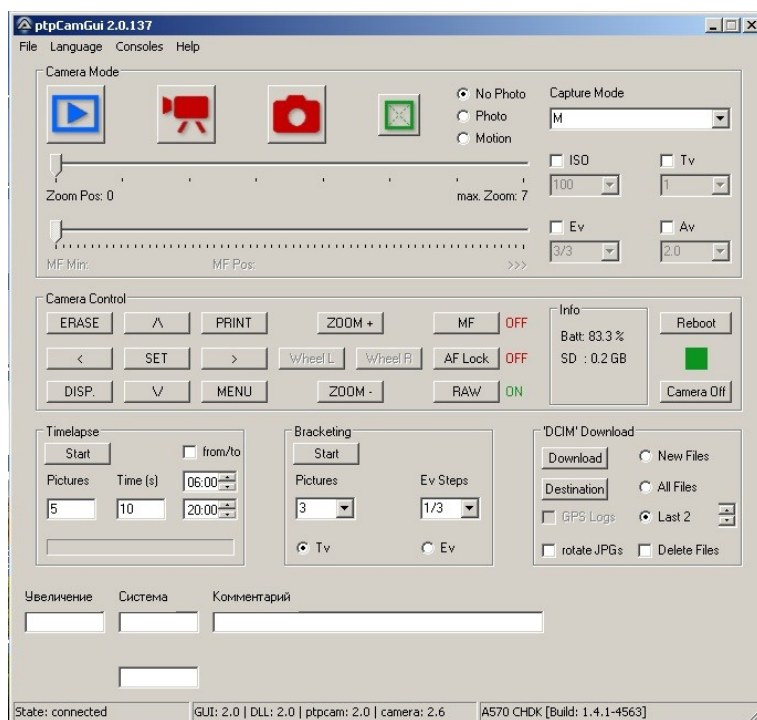


Рис. 2.6. Головне вікно програми керування цифровою системою реєстрації електронно-мікроскопічних зображень.

## 2.5 Метод зразків змінного складу і змінного стану

Варто нагадати, що вакуумні конденсати є надзвичайно чутливими до умов препарування, серед яких основну роль відіграють тиск і склад залишкових газів, швидкість конденсації, а також температура підкладки. Висока чутливість вакуумних конденсатів до умов препарування зумовлює те, що тлумачення результатів, отриманих різними дослідниками, які отримують зразки за різних технологічних умов, часто виявляється досить складним. Тому найбільший науковий інтерес мають результати, які отримані на плівках, конденсованих в рамках єдиного вакуумного циклу, тобто в однакових умовах конденсації. Крім того, варто зазначити, що наявні методи реєстрації абсолютного значення температури і її підтримання або занадто складні, або мають точність, недостатню для вивчення тонких ефектів, які виникають поблизу температури плавлення зразків. Ефективним методом, який підходить для дослідження в таких випадках, є диференційний

підхід, який зокрема застосовується в методі змінного складу і змінного стану.

Конструктивно він може бути здійснений в такий спосіб. Досліджувані плівки конденсуються на протяжні підкладки, один з кінців яких, завдяки наявності притиснутого до тильної сторони нагрівача може нагріватися до заданої температури (як правило вибирається температура, яка дещо перевищує температуру, за якої відбувається досліджуване явище), а другий підтримується за більш низької температури (зазвичай при кімнатній, або при температурі кипіння рідкого азоту). Така система дає можливість отримувати вздовж підкладки практично стаціонарний розподіл температур, для реєстрації якого до тильної сторони підкладки, на певній відстані одна від одної прикріплюють кілька термопар. Виявляється, що за умови вдалого вибору матеріалу підкладки, її довжини та форми нагрівача, температурний градієнт у центральній частині підкладки має практично лінійний характер. Конкретний вигляд залежності температури від відстані до нагрівача визначається в першу чергу матеріалом підкладкотримача, а величина температурного градієнта – температурами на його кінцях. Характерне значення температурного градієнта для підкладкотримачів, що використовувалися під час дослідження, становить від кількох до 30 градусів на міліметр.

У результаті такого виконання даного методу в рамках одного експерименту, тобто в абсолютно однакових умовах можливо отримати набір станів плівки, які в залежності від умов експерименту можуть відрізнятися температурою нагрівання та відпалу зразків, або температурою підкладки під час їх конденсації. Розширити можливості методу можна шляхом використання спеціальної системи рухомих і стаціонарних екранів, а також особливої геометрії розташування елементів оснащення вакуумної камери. Це дає можливість конденсувати на різні частини підкладки плівки, які відрізняються товщиною або складом.

Використання кількісного значення градієнта температур, отриманого за даними кількох термопар, робить можливим з високою точністю реєструвати величину зміни температури при переході з однієї області зразка в іншу. Проте точність вимірювання абсолютного значення температури тієї чи іншої області визначається в першу чергу похибкою термопар та вимірювальної системи. Результируюча точність такого методу часто виявляється недостатньою для вивчення низки явищ. Для подолання цього недоліку в диференціальному підході можуть використовуватися еталони, тобто шари компонентів, напилені в тих самих умовах на ту ж підкладку та відокремлені від досліджуваного зразка. Вони вибираються такими чином, аби мати легко ідентифіковані характерні точки, температура яких добре відома. Як еталони зазвичай застосовуються досить товсті шари металів, що мають точно визначені температури плавлення. Фазові переходи в контрольних плівках надійно реєструються за зміною морфології зразка, яка зазвичай супроводжується зміною світлорозсіювання плівки. Ці зміни можуть бути виявлені не тільки під час проведення мікроскопічних досліджень, а й навіть візуально.

## 2.6 Структурні дослідження плівок

Структура плівок вивчалася з використанням просвітлювальних електронних мікроскопів EMB-100BP, ПЕМ-125К, ЕМ-125 та растрового електронного мікроскопа Jeol JSM-840. Елементний аналіз плівок здійснювався методом рентгенофлуоресцентного мікроаналізу, який виконується програмно-апаратним комплексом на базі енергодисперсної приставки СЕЛМІ ЕДС-1 в електронному мікроскопі Jeol JSM-840.

Зразки для дослідження в просвітлювальних електронних мікроскопах і *in situ* електронографії препарували шляхом конденсації плівок на свіжі сколи монокристалів KCl або NaCl. Відзначимо, що зразки для дослідження розчинності, отримані за методом змінного складу, конденсували на довгі скляні підкладки з попередньо нанесеним водним розчином цукру. У всіх

випадках, перед осадженням зразка на підкладку конденсувався шар вуглецю товщиною близько 20 нм, який забезпечував необхідну міцність плівки і захищав її від впливу матеріалу підкладки. Після завершення конденсації підкладки з плівкою діставали з вакуумної камери. Потім шляхом розчинення кристалів або шару цукру в дистильованій воді зразки звільняли від підкладкотримача та виловлювали на електронно-мікроскопічні сіточки. Для дослідження в растровому електронному мікроскопі використовували як спеціально напилені зразки, так і ті, які до цього вивчалися іншими методами.



## Висновки до розділу 2

1. Шляхом модернізації наявного обладнання створено необхідну кількість вакуумних установок, що дає можливість здійснювати препарування зразків у вакуумних умовах, наближених до «безмасляних».

2. Створено програмно-апаратний комплекс для проведення *in situ* електронографічних досліджень і впроваджена система цифрової реєстрації електронно-мікроскопічних зображень.

3. Модернізована і практично повністю автоматизована *in situ* методика реєстрації фазових перетворень заснована на вимірюванні електричного опору зразка під час його нагрівання і охолодження.

Описані у другому розділі оригінальні методики проведення експериментальних досліджень стисло описані у роботах [109–113].

### РОЗДІЛ 3

## ПЕРЕОХОЛОДЖЕННЯ ЛЕГКОПЛАВКОГО КОМПОНЕНТА В БАГАТОШАРОВИХ ПЛІВКАХ (Cu/Pb/Cu, Cu/Bi/Cu, Cu/Sn/Cu, Cu/In/Cu, Mo/Pb/Mo, Mo/Bi/Mo, Mo/Sn/Mo, Mo/In/Mo, C/Pb/C, C/Bi/C, C/Sn/C)

У цьому розділі наводяться та аналізуються результати експериментального дослідження переохолодження при кристалізації тонкого шару легкоплавкого металу (Pb, Bi, Sn або In), який знаходиться між шарами міді, молібдену або вуглецю. Отримано величини відносного переохолодження в цих системах і визначено вплив на них морфології легкоплавких включень. Результати, викладені в цьому розділі, опубліковані у наукових працях [109 – 118].

### 3.1 Температурна залежність електричного опору в плівках міді

Як відомо залежність електричного опору масивних зразків міді від температури в значному температурному інтервалі має практично лінійний характер і не виявляє істотних особливостей. Однак, оскільки поведінка електричного опору під час нагрівання і охолодження плівок може суттєвим чином відрізнитися від поведінки масивних зразків, на першому етапі дослідження була вивчена залежність електроопору від температури для суцільних одношарових полікристалічних плівок міді.

Для цього плівки міді конденсували на вимірювальну комірку, описану в розділі 2. Після завершення конденсації, без порушення вакууму отримані плівки піддавалися серії циклів нагрівання-охолодження з фіксацією температури і відповідного їй електричного опору.

Для плівок міді, сконденсованих на підкладку при кімнатній температурі, встановлено, що в першому циклі нагрівання в інтервалі температур 100–200°C відбувається різкий і незворотний спад електроопору плівок, який, ймовірно, обумовлений їх відпадом. На електронограмах, що

відповідають даним температурам, лінії міді, які безпосередньо після конденсації були досить широкими, різко звужуються. Це свідчить про те, що в першому циклі нагрівання відбувається вдосконалення структури мідних плівок: релаксація механічних напружень, відпалювання нерівноважних дефектів, а також, можливо, укрупнення кристалітів, тощо. Більш детально, процеси, які відбуваються під час відпалювання мідної плівки, розглянуті в розділі 4. Надалі у процесі нагрівання і охолодження вже відпаленої мідної плівки залежність її електричного опору від температури лінійна, повторюється від циклу до циклу і не має ніяких особливостей. Отже, можна стверджувати, що якщо на графіках залежності електричного опору від температури для багат шарових плівок, які містять шари легкоплавкого компонента, які є основним об'єктом дослідження в даній частині роботи, будуть виявлені особливості, що полягають, наприклад, в різкій зміні електричного опору, причиною їхнього виникнення однозначно буде легкоплавкий компонент.

З огляду на те, що в першому циклі нагрівання відбувається значний і незворотний спад електричного опору, який не має відношення до температурних границь стабільності рідкої фази в багат шарових вакуумних конденсатах, всі графіки, крім тих, де це особливо зазначено, наведені для тих зразків, які вже були заздалегідь піддані декільком циклам нагрівання і охолодження.

### 3.2 Переохолодження вісмуту між шарами міді

Для плівок Cu/Bi/Cu, так само як і для чистих шарів міді, в першому циклі нагрівання спостерігається значне і незворотне зменшення електричного опору, зумовлене їх відпалом. Починаючи з другого циклу нагрівання-охолодження якісних змін залежностей  $R(T)$  від циклу до циклу практично не спостерігається. Крива нагрівання зразків не має ніяких особливостей далеко від температури плавлення ( $T_s$ ). Однак під час наближення до неї спостерігається швидкий спад електричного опору, що

відбувається в інтервалі температур 10–15 К, який, на нашу думку, ідентифікує плавлення вісмуту. Деяке розмиття інтервалу плавлення металевих плівок, яке спостерігається на графіках, вимагає, окремого розгляду.

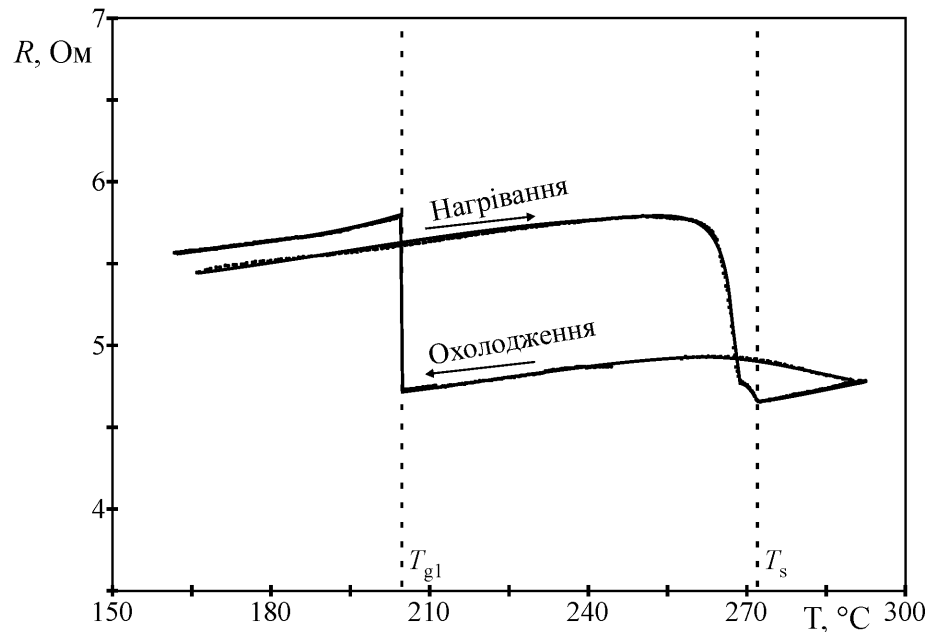


Рис. 3.1. Температурна залежність електричного опору плівки Cu/Bi/Cu (температура підкладки під час конденсації 20°C).

Крива охолодження також не має особливостей до деякої температури  $T_{gl}$ , за якої спостерігається різкий, тобто такий, що відбувається швидше 0,1 с, стрибок електричного опору. Логічно припустити [60], що цей стрибок відповідає кристалізації переохолодженого розплаву легкоплавкого компонента. Усереднене за результатами серії експериментів значення величини  $T_{gl}$  для плівок Cu/Bi/Cu склало 205°C. Величина абсолютного переохолодження  $\Delta T = T_s - T_{gl}$  відповідно дорівнює 65 К, що становить  $0,12T_s$ .

Як уже зазначалося в розділі 2, вимірювання електричного опору є непрямим методом реєстрації фазових переходів і потребує незалежного підтвердження. Для зіставлення стрибків електроопору з фазовими переходами, плівки Bi/Cu досліджували електронографічними методами під

час *in situ* нагрівання і охолодження зразків безпосередньо в колоні електроннографа. Встановлено, що на електроннограмах, які відповідають нагріванню зразка, дифракційні рефлексів від кристалічного вісмуту присутні до температури  $T_s$  (Рис. 3.2 а). На електроннограмах, отриманих вище  $T_s$ , лінії кристалічного вісмуту вже відсутні (рис. 3.2 б). Це свідчить про плавлення легкоплавкого компонента, який після конденсації був присутній в зразку в кристалічному стані. У випадку охолодження зразка нижче  $T_s$  лінії кристалічного вісмуту також відсутні аж до температури відповідного стрибка електричного опору на кривих охолодження ( $T_{gl}$ ) тришарових плівок Cu/Bi/Cu (рис. 3.2 в, г). Зазначимо, що відносна інтенсивність дифракційних рефлексів від кристалічного вісмуту помітним чином не змінюється після їх появи під час охолодження. Електроннографічні дослідження однозначно свідчать про те, що в інтервалі температур  $T_s - T_{gl}$  вісмут знаходився в зразку в переохолодженому рідкому стані. Його кристалізація відбувається в вузькому температурному інтервалі, тобто носить лавиноподібний характер. Збіг температур і характеру кристалізації легкоплавкого компонента, отриманих різними методами, є, на наш погляд, достатньою підставою для цілеспрямованого вибору методу вимірювання електроопору для проведення досліджень фазових переходів плавлення-кристалізація.

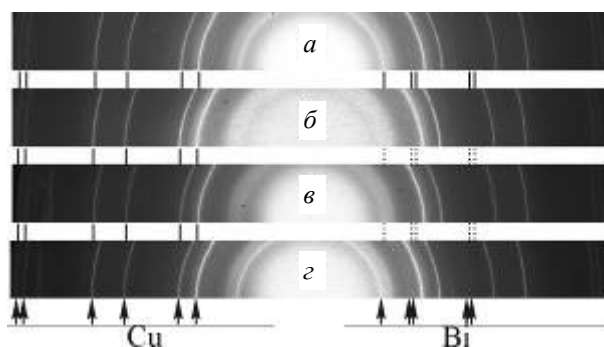


Рис.3.2. Електроннограми плівок Bi/Cu, які відповідають різним температурам зразка: а – 265°C, б – 280°C, в – 220°C, г – 200°C. Зображення отриманні в одному циклі нагрівання-охолодження.

Наведені вище результати отримані для плівок Cu/Bi/Cu, які конденсували на підкладки, що мають кімнатну температуру. Однак, добре відомо, що температура підкладки під час конденсації є важливим параметром, який визначає морфологічну структуру плівок [26, 37, 105]. У свою чергу можна припустити, що зміна морфології шаруватої плівкової системи може позначитися на умовах утворення і температурної стабільності рідкої фази. Для з'ясування впливу зазначеного чинника були проведені дослідження переохолодження в плівках Cu/Bi/Cu, конденсацію легкоплавкого компонента в яких здійснювали на підкладки, що були нагріті до різних температур.

На рис. 3.3 а наведений графік залежності електричного опору від температури для плівок Cu/Bi/Cu, в яких конденсація Bi виконувалася на підкладку, яка мала температуру 220°C. Варто відзначити, що, як випливає з наведених вище результатів, рідка фаза в плівках Cu/Bi/Cu стабільно існує до температури приблизно 205°C. Результати, викладені у наукових працях [26, 37, 62, 63, 105], підтверджують, що температура зміни механізму конденсації від пара-кристал до пара-рідина, відповідає температурам максимально можливого в даних умовах переохолодження при кристалізації рідкої фази. Тому, розумно очікувати, що Bi в цих плівках осаджувався за механізмом пара-рідина. Плівки, конденсовані у рідку фазу, навіть у випадку дуже малих товщин значно відрізняються від тих, що конденсовані в твердий стан [119].

Як видно з порівняння рисунків 3.1 і 3.3 а, зміна температури, яку має підкладка у процесі конденсації вісмуту, помітно впливає як на величину переохолодження, так і на характер кристалізації. Так, температура кристалізації легкоплавкого компонента знижується приблизно до 150°C, а величина абсолютного переохолодження відповідно зростає до 120 K, що відповідає відносному переохолодженню рівному  $0,22 T_s$ . Крім того, змінюється характер кристалізації: замість стрибкоподібного процесу, який відбувається практично миттєво по всьому зразку для плівок, конденсованих на підкладку яка має кімнатну температуру, в разі конденсації зразків на

підкладку, що має температуру 220°C, кристалізація відбувається в інтервалі температур близько 10 К.

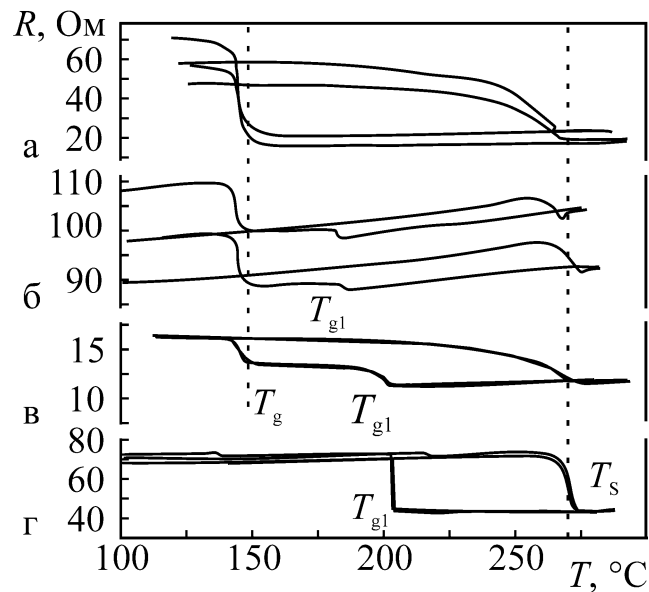


Рис.3.3. Залежність електричного опору від температури для плівок Cu/Bi/Cu, в яких конденсацію Bi виконували на підкладку з температурою 220°C (а), 170°C (б), 155°C (в), 140°C (г).

Таким чином, ці результати вказують на те, що гранична температура існування переохолодженої рідкої фази в плівках Cu/Bi/Cu становить не 205°C, як було отримано з дослідження зразків, в яких конденсація плівки вісмуту здійснювалася на підкладку при кімнатній температурі, тобто за механізмом пара-кристал, а значно нижче:  $T_g = 150^\circ\text{C}$ . Згідно [25] температура максимального переохолодження є температурою зміни механізму конденсації від пара-кристал до пара-рідина. Як показали подальші дослідження саме за цієї температури підкладки під час конденсації плівок змінюється характер кристалізації вісмуту.

На рис. 3.3 б наведено графік залежності електричного опору від температури для плівок Cu/Bi/Cu, конденсованих на підкладку, яка має температуру 170°C. Як бачимо графік 3.3 б повторює основні характерні риси графіка 3.3 а. Проте на рис. 3.3 б при температурі близько 200°C

спостерігаються невеликі стрибки електричного опору, відсутні на рис. 3.3 а. При подальшому зменшенні температури підкладки під час конденсації, тобто у процесі наближенні до температури максимального переохолодження, внесок цих стрибків у загальній величині зміни електричного опору поступово зростає. Так, для зразків, конденсованих на підкладку, температура якої дорівнює  $155^{\circ}\text{C}$ , (це приблизно відповідає середині процесу кристалізації (рис. 3.3 а, б)), залежність електричного опору від температури має вигляд, наведений на рис. 3.3 в. Кристалізація легкоплавкого компонента в цьому випадку вже чітко здійснюється в два етапи. Перший етап відбувається за температури приблизно  $200^{\circ}\text{C}$ , яка характерна для кристалізації зразків конденсованих за механізмом пара-кристал. Другий етап, як і у випадку конденсації на підкладку з більш високою температурою, тобто за механізмом пара-рідина, завершується при температурі біля  $150^{\circ}\text{C}$ .

Якщо температура підкладки під час конденсації  $V_i$  підтримується нижче температури досягнутого максимального переохолодження, графіки залежності електричного опору від температури (рис. 3.3 г) мають вигляд аналогічний тим, що були отримані у випадку конденсації речовин на підкладку кімнатної температури (рис. 3.1) і повторюють їхні основні особливості.

Електронно-мікроскопічні дослідження показали, що морфологічна структура плівок істотно залежить від механізму конденсації зразків. При реалізації механізму пара-рідина вісмут на поверхні мідної плівки висаджується у вигляді великої кількості окремих, розрізнених частинок (рис. 3.4 а, в). У разі ж реалізації механізму пара-кристал вісмут покриває плівку суцільним шаром, а його окремих частинок на плівці не спостерігається (рис. 3.4 б, г).

Імовірно, відмінності в температурах і кінетиці кристалізації плівок у разі, коли температура підкладки при їх конденсації підтримується вище і нижче температури максимального переохолодження розплаву в даній



системі, обумовлені таким. У випадку конденсації за механізмом паракристал вісмут утворює в мідній матриці єдину систему включень. Згідно з існуючими термодинамічними уявленнями початок процесу кристалізації вимагає утворення в переохолодженому розплаві зародка кристалічної фази з розміром, який перевищує критичний. Тому у разі, коли розмір зародка, який утворюється під час охолодження, перевищує критичне значення (яке визначається як величиною переохолодження розплаву, так і енергією взаємодії розплаву з наявними в ньому твердими домішками) розмір зародка буде швидко зростати. Це викликає кристалізацію всього переохолодженого розплаву, який контактує з кристалічним зародком.

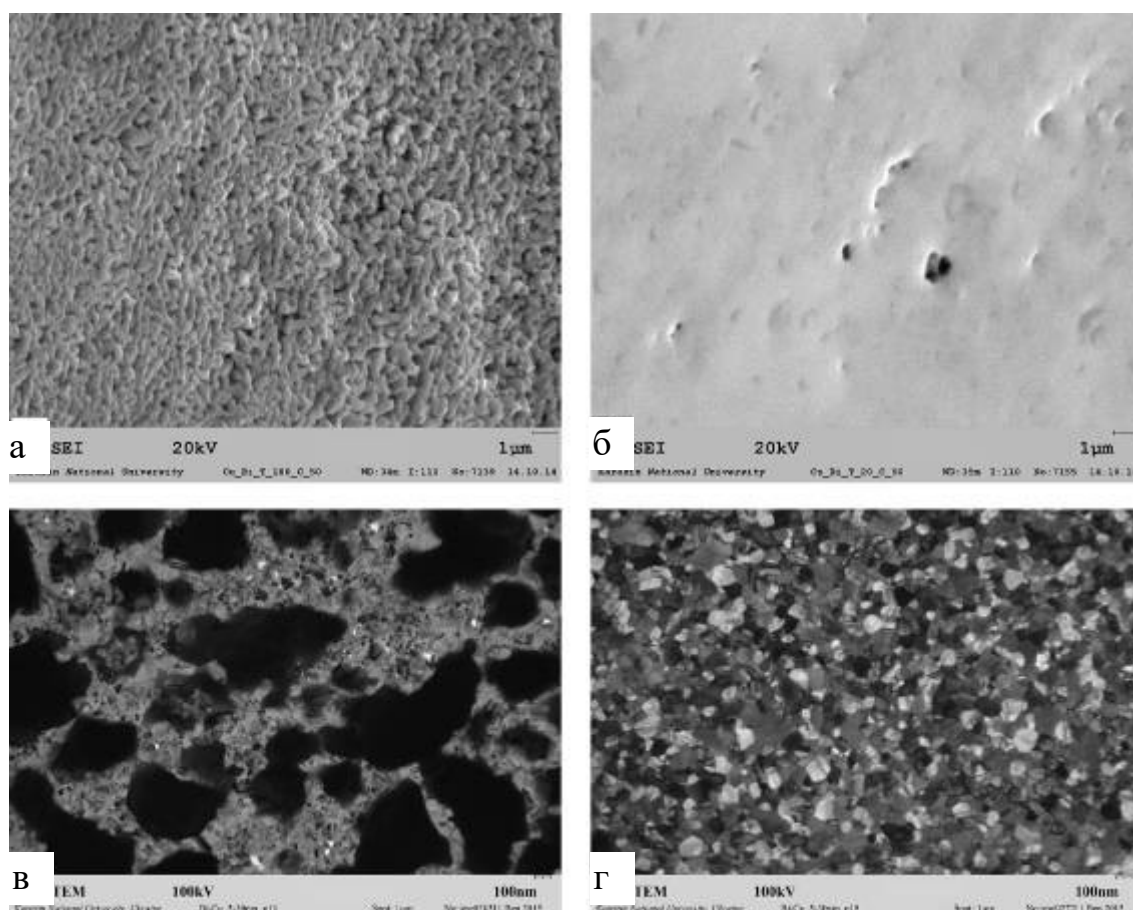


Рис. 3.4. SEM (а, б. Кут зйомки 60°) і TEM (в, г) зображення плівок Cu/Bi, в яких вісмут осаджувався на мідь за температури 180°C (а, в) і 20°C (б, г). Зображення відповідають зразкам, які були піддані декільком циклам нагрівання-охолодження.

Таким чином, можна стверджувати, що суцільна система включень, яку вісмут утворює в мідній плівці, кристалізується як одне ціле. В цьому випадку розмір легкоплавких включень сумірний з розміром всього зразка, тобто за порядком величини досягає  $10^6$  нм. У випадку виникнення зародка кристалічної фази в одному, визначеному випадковими чинниками місці (їхню роль можуть виконувати як домішки, що потрапили в розплав, так і різні дефекти матриці, яка моделюється кристалічними шарами міді), процес кристалізації швидко поширюється по всьому об'єму переохолодженої речовини, що знаходиться в контакті зі зростаючою кристалічною фазою. При реалізації механізму пара-рідина, як впливає з електронно-мікроскопічних досліджень, вісмут міститься в плівках у вигляді ізольованих включень. Вони мають розмір  $10^2 - 10^3$  нм (рис. 3.4 в). Очевидно, що такі, розрізненні частинки, кристалізуються незалежно. Як видно з графіків (рис. 3.3 а, б) основна маса таких частинок кристалізується в інтервалі температур 150–160°C.

Відповідно, якщо температура підкладки під час осадження зразків знаходиться в цьому інтервалі (наприклад 155°C, рис. 3.3 в) можна припустити, що в різних місцях підкладки можуть одночасно здійснюватись два механізму конденсації: пара-рідина і пара-кристал. Тобто окремі частинки перейдуть у кристалічний стан ще під час конденсації і вони в процесі подальшого зростання слугуватимуть зародками для утворення ділянок суцільної плівки. У цьому випадку в зразках буде достатнє для реєстрації число як невеликих, розміром в декілька сотень нанометрів, так і фактично макроскопічних включень вісмуту. Перші з них залишаються в рідкому стані до температури максимального зареєстрованого переохолодження і більшість з них кристалізується в інтервалі температур 150–160°C. Макроскопічні ж включення, внаслідок істотно більшої ймовірності знаходження в них сторонніх центрів кристалізації, переходять у кристалічний стан значно раніше. Варто відзначити, що незважаючи на «макроскопічний» характер включень, величина переохолодження при їх

кристалізації виявляється досить великою і суттєво перевищує значення, які можуть бути отримані для масивних зразків класичними методами. Напевно ключову роль в цьому факті має вакуумна конденсація, яка забезпечує недоступну багатьом іншим методам чистоту зразків.

Так як характерний розмір структурних елементів плівки залежить від температури підкладки, невеликі відмінності в температурах першого етапу кристалізації (рис. 3.3 б, в) можна розглядати як непряму вказівку на наявність розмірної залежності величини переохолодження від температури.

У відповідності з результатами авторів наукових праць [26, 105] ключовим чинником, який визначає величину переохолодження в вакуумних конденсатах, є крайовий кут змочування розплавом підкладки. Кут змочування в системі  $\text{Bi/Cu}$  визначався в растровому електронному мікроскопі методами сколу і похилого спостереження [26, 121]. Отримана величина дорівнює  $67^\circ$ . Знайдені величини крайового кута змочування і переохолодження в цілому узгоджуються із загальними закономірностями, встановленими для різних контактних систем [26, 30].

### 3.3 Фазові перетворення в плівках $\text{Pb/Cu}$

При дослідженні переохолодження при кристалізації легкоплавкого компонента в плівках  $\text{Cu/Pb/Cu}$  встановлено, що після досягнення температури плавлення свинцю їхній електричний опір різко зростає аж до нескінченності. Це, очевидно, свідчить про порушення суцільності плівок. При цьому плівки міді тієї ж товщини залишаються суцільними і у випадку більш високої температури (див. розділ 4). Різке зменшення температури диспергування суцільних плівок  $\text{Cu}$  на окремі острівці в присутності навіть незначної кількості рідкого свинцю також підтверджується результатами електронно-мікроскопічних досліджень плівок  $\text{Cu}$  і  $\text{Pb/Cu}$ , які відпалювали на підкладці з градієнтом температур. Вказане явище робить можливим спростити виготовлення масивів ізольованих частинок та, безумовно, становить самостійний як науковий так і практичний інтерес. Зокрема

подібні процеси досить цікаві з точки зору цілеспрямованого керування формуванням острівцевих структур і можуть зацікавити розробників різних мікроелектронних пристроїв, біосенсорів, фотокаталітичних генераторів тощо. Виходячи з цього процеси розпаду плівок Cu і Pb/Cu стали предметом окремого дослідження, результати якого наведені в розділі 4. Однак швидке диспергування плівок міді за присутності навіть незначної кількості рідкого свинцю не дає можливості безпосередньо використовувати метод вимірювання електричного опору для визначення величини переохолодження в даній системі. Тому для подальших досліджень було необхідно уповільнити диспергування багатошарових плівок, які містять свинець.

Добре відомо, що морфологічна структура і динаміка розпаду плівок на острівці значною мірою залежать від їх взаємодії з підкладкою. Використовувані в роботі підкладки, на яких конденсували шаруваті плівкові системи (скло,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , аморфний вуглець), були обрані виходячи з вимог мінімізації впливу на досліджувані зразки. Але саме слабкий зв'язок конденсату з підкладкою сприяє розпаду суцільної плівки на окремі острівці. Уповільнити процес термічного диспергування можна шляхом нанесення тонкого сурфактантного шару третього компонента, який покращить взаємодію зразків з підкладкою і досліджувана плівка буде залишатися суцільною до більш високих температур.

Як відомо, метали зазвичай добре змочують один одного, тому можна очікувати, що металевий підшар буде забезпечувати значно кращий зв'язок підкладки з мідною плівкою. У багатьох наукових працях [122 – 125] показано, що використання подібних сурфактантних шарів дає можливість значно знизити товщину появи електричної суцільності металевих плівок і підвищити їхню термічну стабільність. У наших експериментах як третій компонент був обраний молібден, тонкий (1–2 нм) шар якого осаджувався на підкладку перед конденсацією міді. Відзначимо, що контактна пара мідь-молібден в умовах температур, які використовуються в дослідженні,

характеризується дуже слабкою взаємодією, тому наявність сурфактанту, імовірно, не повинна істотно позначитися на переохолодженні свинцю. В результаті застосування сурфактантного шару руйнування мідної плівки рідким свинцем сповільнилося. Це дало можливість використовувати метод вимірювання залежності електричного опору від температури для реєстрації фазових переходів в плівках Cu/Pb/Cu (рис. 3.5).

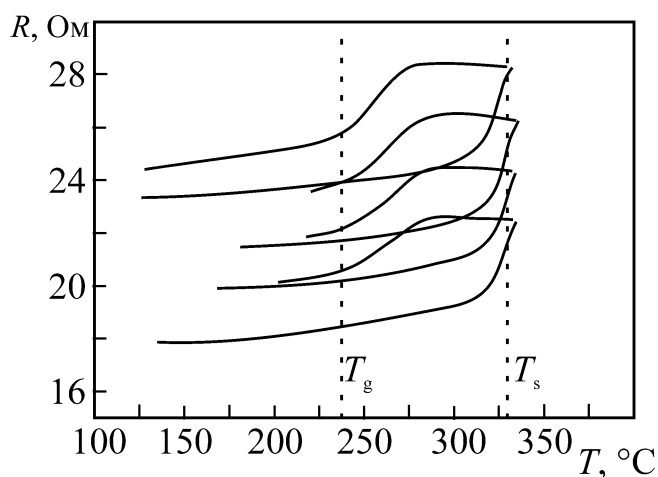


Рис. 3.5. Залежність електричного опору від температури для плівок Cu/Pb/Cu. Зразок конденсовано на сурфактантний шар молібдену.

Отримані результати наведені на рис. 3.5. Графіки залежності електричного опору від температури під час нагрівання зразка не мають особливостей аж до початку плавлення свинцю, під час якого спостерігається зростання електроопору шаруватої плівкової системи. Крива охолодження не має особливостей аж до температури 275°C, за якої відбувається зміна характеру залежності і спостерігається досить швидке зменшення електричного опору. Це зменшення, ймовірно, пов'язане з початком кристалізації переохолодженого розплаву. На відміну від плівок Cu/Bi/Cu, кристалізація легкоплавкого компонента в зразках Cu/Pb/Cu і в тому випадку, якщо вони отримані конденсацією компонентів за механізмом пара-кристал, відбувається дифузно. Це свідчить про те, що, навіть тоді, коли плівки конденсуються за механізмом пара-кристал, в даній контактній парі свинець

не утворює єдину систему включень, а висаджується в окремі частинки, які кристалізуються незалежно. Незважаючи на те, що багат шарові плівки, які містять свинець, поступово руйнуються, про що свідчить збільшення електричного опору від циклу до циклу, на одному зразку зазвичай вдається провести більше десяти циклів нагрівання–охолодження. Величина переохолодження свинцю в мідній матриці, яку визначено при проведенні дослідження, дорівнює 80 K ( $0,13T_s$ ).

Шляхом *in situ* електроннографічних досліджень (рис. 3.6) встановлено, що в цілому система Cu/Pb/Cu поводить себе аналогічно плівкам Cu/Bi/Cu.

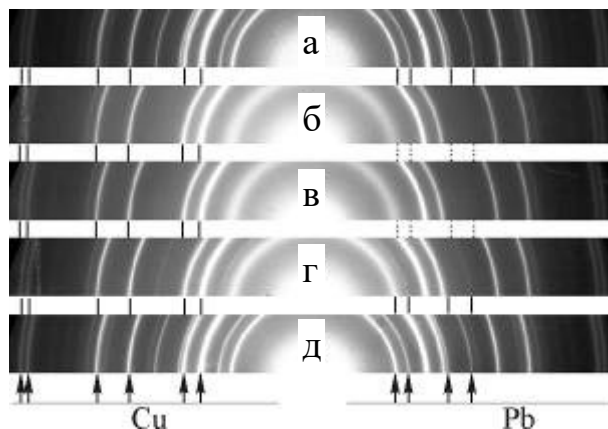


Рис.3.6. Електроннограми плівок Pb/Cu, які відповідають різним температурам: а – 30°C, б – 335°C, в – 300°C, г – 260°C, д – 200°C

Так дифракційні лінії кристалічного свинцю, присутні на електроннограмах від свіжосконденсованого зразка (рис. 3.6 а), зникають при плавленні свинцю (рис. 3.6 б). Під час подальшого охолодження вони все ще відсутні (рис. 3.6 в) до деякої температури, яка відповідає початку зменшення електричного опору плівок (рис. 3.6 г). Подальше зниження температури зразка викликає збільшення інтенсивності дифракційних ліній (рис. 3.6 д), які відповідають рефлексам від кристалічних площин свинцю. Це свідчить про те, що кристалізація переохолодженого свинцю має дифузійний характер та повністю завершується після охолодження зразка на 80 K від температури плавлення. При цій температурі припиняється швидке зменшення

електричного опору плівок, а графіки його температурної залежності набувають вигляд, типовий для більшості металів.

### 3.4 Температурна залежність електричного опору в плівках Sn/Cu і In/Cu

Результати дослідження температурної залежності електричного опору в тришарових плівках Cu/In/Cu наведені на рис. 3.7. Графік, представлений на рис. 3.7а, відповідає зразкам, які отримані конденсацією компонентів на підкладку кімнатної температури. Ці зразки попередньо зазнали трьох циклів нагрівання-охолодження. Температура нагрівання зразків не перевищувала  $250^{\circ}\text{C}$ . Як бачимо, електричний опір даних зразків, після завершення відпалу міді, практично лінійно залежить від температури і не має суттєвих особливостей, які могли б бути використані для ідентифікації температури плавлення і кристалізації легкоплавких включень.

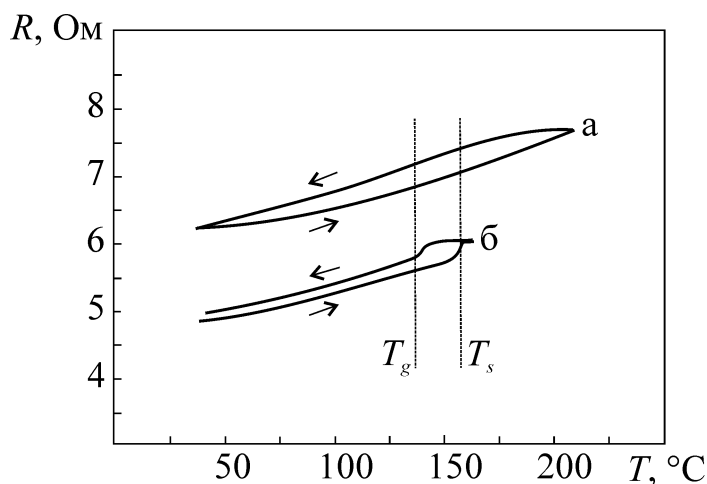


Рис. 3.7. Залежність електричного опору в циклах нагрівання-охолодження від температури для плівок Cu/In/Cu до (а) і після (б) нагрівання до  $350^{\circ}\text{C}$

Подібна ситуація має місце до того часу, поки зразки нагріваються до температур, які не перевищують  $250 - 300^{\circ}\text{C}$ . Однак після їх нагрівання до  $350^{\circ}\text{C}$ , на графіках нагрівання і охолодження починають спостерігатися

оборотні особливості, напрямки яких збігаються з напрямом стрибків питомого електричного опору індію при відповідних фазових переходах (рис. 3.7 б). Ці стрибки, ймовірно, можуть бути співставлені з плавленням і кристалізацією індію. Відзначимо, що згідно з електронографічними дослідженнями (рис. 3.8) подібне нагрівання супроводжується появою і стабілізацією хімічної сполуки  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ , яка утворюється при  $310^\circ\text{C}$  [126]. Скоріш за все інтерметалід  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  зосереджено в зоні контакту індію з міддю, яка оточує легкоплавкий компонент. Переохолодження у цих зразках дорівнює 20 К. Це збігається з величиною, отриманою авторами наукової праці [30] шляхом використання методів дослідження, заснованих на зміні механізму конденсації. Імовірно, саме поява на інтерфейсі індій-мідь вказаної хімічної сполуки дає можливість спостерігати фазові переходи за методом вимірювання електричного опору. Проте механізм цього явища вимагає окремого вивчення. Таким чином, в плівках мідь-індій метод вимірювання електричного опору швидше за все дає можливість отримати значення переохолодження для індію, який знаходиться в контакті не з міддю, а з  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ . Мала величина переохолодження вказує на добре змочування в даній контактній парі.

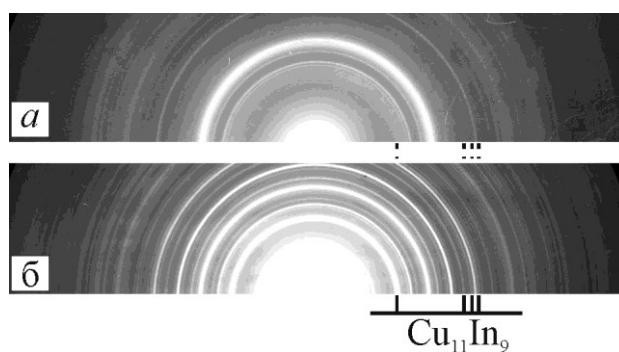


Рис. 3.8. Електронограмми плівок In/Cu до і після нагрівання до  $350^\circ\text{C}$ .

При дослідженні переохолодження в плівках мідь-олово встановлено наступне. У разі, якщо масова концентрація олова в міді становить менше 20%, електричний опір під час нагрівання і охолодження багат шарових



плівок (за винятком першого циклу нагрівання) змінюється лінійно, і, як і в плівках Cu/In/Cu, не виявляє жодних особливостей. У першому ж циклі нагрівання характер зміни електроопору в даній системі нагадує відпал міді, тобто супроводжується необоротним зниженням електричного опору і не містить інших особливостей (рис. 3.9).

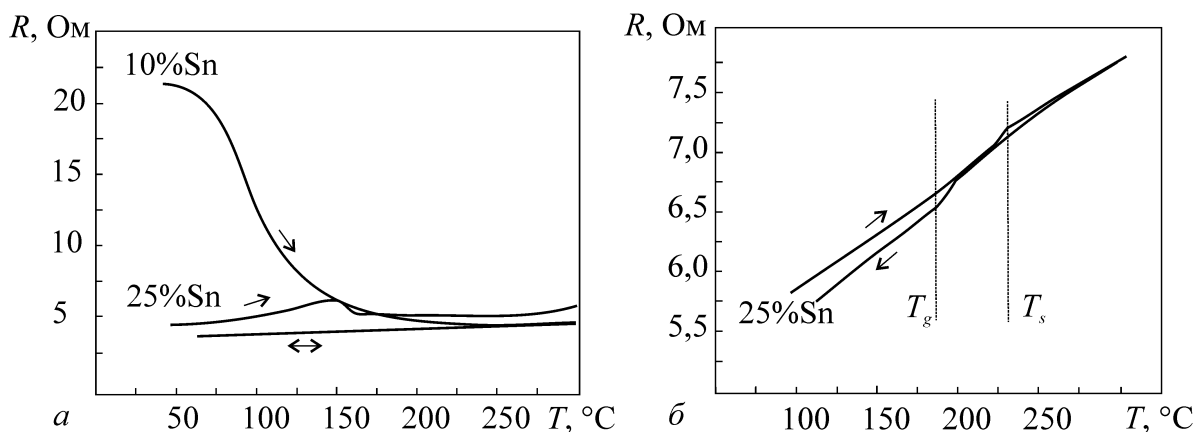


Рис. 3.9. Температурна залежність електричного опору плівок Sn/Cu в першому (а) і четвертому (б) циклах нагрівання. Масова концентрація олова вказана на графіках.

У тому ж випадку, якщо вміст олова перевищує 20 мас. % то перший цикл нагрівання супроводжується деякими особливостями на температурних залежностях електроопору, які ймовірно обумовлені утворенням в системі нових фаз (рис. 3.9 а). Під час наступних циклів нагрівання-охолодження залежність електричного опору від температури має практично лінійний характер, але на ній спостерігаються невеликі особливості, напрямком яких збігається з напрямком стрибка питомого електроопору олова у процесі фазового переходу (рис. 3.9 б). Цей факт, а також оборотний, в рамках всього циклу нагрівання-охолодження, характер цих особливостей дає можливість співвіднести їх з плавленням і кристалізацією незв'язаного олова. Визначене таким чином значення переохолодження в плівках Cu-Sn становить 45 К. Це трохи перевищує величину переохолодження ( $\Delta T \approx 35$  К), відому з літератури [30]. Відзначимо, що в разі нагрівання зразків до температури

понад 300°C спостерігається швидке зростання електричного опору плівок. Втрата електричної провідності свідчить про те, що початково суцільна плівка розпадається під час нагрівання при даній температурі на окремі острівці. Подальше підвищення концентрації олова ще більше стимулює термічний розпад плівок, який починає відбуватися вже при температурі плавлення олова.

Імовірно, що така поведінка зразків Sn/Cu може бути пояснена такими міркуваннями. Як випливає з [127] у випадку конденсації плівок Sn/Cu шляхом пошарового осадження на підкладку кімнатної температури в зоні контакту металів утворюється сполука  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , яка розділяє шари міді та олова. Отримати чисті інтерфейси мідь/олово вдається лише за умови використання підкладок, які підтримуються під час конденсації при температурі рідкого азоту [127]. Тому в наших зразках, які осаджували на підкладки, що мали кімнатну температуру, безпосередньо після завершення конденсації вільне олово перебуває в контакті не з міддю, а з інтерметалідом  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . Однак, згідно з [127] відпалювання зразків при температурі 150°C викликає поступове розкладання цієї хімічної сполуки, часткове вивільнення хімічно незв'язаного олова і утворення  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Мабуть, особливість, яка виявляється у перших циклах нагрівання зразків, що містять 25% Sn обумовлена вказаними процесами. Як обґрунтування цього твердження можна відзначити, що згідно з [128] за цієї температури під час першого нагрівання зразків, які містять  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , на температурній залежності температурного коефіцієнта розширення є протяжна особливість. Ця особливість, поряд з різницею в питомих електричних опорах  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ,  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  і чистих компонентів, імовірно, може пояснити зміну електричного опору, яка спостерігається в наших експериментах. Появу в наступних циклах нагрівання-охолодження на температурних залежностях електричного опору стрибків, що ідентифікують плавлення і кристалізацію олова, можна пов'язати з вивільненням достатньої для реєстрації кількості олова, яке знаходиться в контакті як з  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , так і, можливо, з міддю. Однак, згідно з

науковими працями [29, 129, 130] внаслідок конкуренції між  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  і  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  на границі контакту рідкого олова з міддю знову відбувається утворення інтерметаліда  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , яке займає завідомо менший час, ніж охолодження зразка до температури кристалізації. Тому в контакті з переохолодженим оловом буде знаходитися сполука  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , яка знову виникла після розкладання. Таким чином, переохолодження легкоплавкого компонента, яке спостерігається в багатошарових плівкових системах  $\text{Sn}/\text{Cu}$ , відповідає олову, яке знаходиться в контакті з інтерметалічними сполуками.

### 3.5 Переохолодження легкоплавких металів між шарами молібдену

Встановлено, що в зразках з молібденовою матрицею (роль якої в наших дослідженнях відіграють суцільні шари молібдену), як і для плівок на основі міді, у першому циклі нагрівання відбувається відпал молібденових шарів, який супроводжується різким і незворотнім зменшенням електроопору багатошарових плівок. Під час проведення подальших циклів нагрівання-охолодження на графіках залежності електричного опору від температури, так само як і в разі раніше розглянутих плівок в яких роль матриці грали шари міді, є особливості, які можуть бути співставленні з плавленням і кристалізацією легкоплавкого компонента (рис.3.10 а ). При цьому, як і в плівках  $\text{Cu}/\text{Bi}/\text{Cu}$ , кристалізація вісмуту в зразках  $\text{Mo}/\text{Bi}/\text{Mo}$ , конденсація легкоплавкого компонента в яких виконана на підкладку кімнатної температури (тобто за механізмом пара-кристал), здійснюється практично миттєво по всьому зразку. Це свідчить про утворення в цих плівках єдиної системи легкоплавких включень, яка аналогічна тій, що спостерігається в зразках  $\text{Cu}/\text{Bi}/\text{Cu}$ .

Такий характер поведінки зразків  $\text{Mo}/\text{Bi}/\text{Mo}$ , дає можливість припустити, що як і у випадку плівок  $\text{Cu}/\text{Bi}/\text{Cu}$ , зміна умов конденсації зразків, тобто перехід від механізму осадження пара-кристал до пара-рідина, може позначитися на температурі кристалізації переохолодженої рідкої фази легкоплавкого компонента.

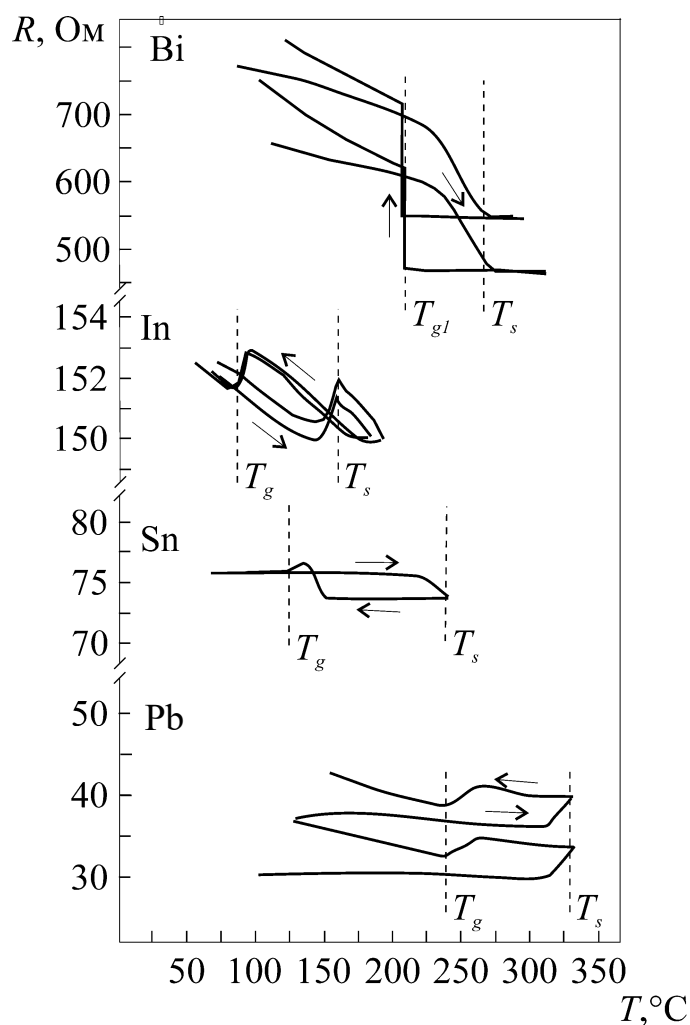


Рис. 3.10. Залежність електричного опору плівок Mo/Bi/Mo, Mo/In/Mo і Mo/Pb/Mo від температури.

На рис. 3.11 наведена залежність електричного опору від температури для плівок Bi/Mo, отриманих конденсацією легкоплавкого компонента на шар молібдену, температура якого дорівнює 230°C, тобто в умовах реалізації механізму конденсації пара-рідина.

Як бачимо, в цьому випадку температурний інтервал існування рідкої фази різко зростає, а кристалізація вісмуту починає відбуватися в інтервалі температур, який складає біля 10 К. В цьому випадку за температури  $T_{gl}$  також спостерігається дуже невеликий стрибок, який напевно пов'язаний з частковою кристалізацією переохолодженого розплаву.

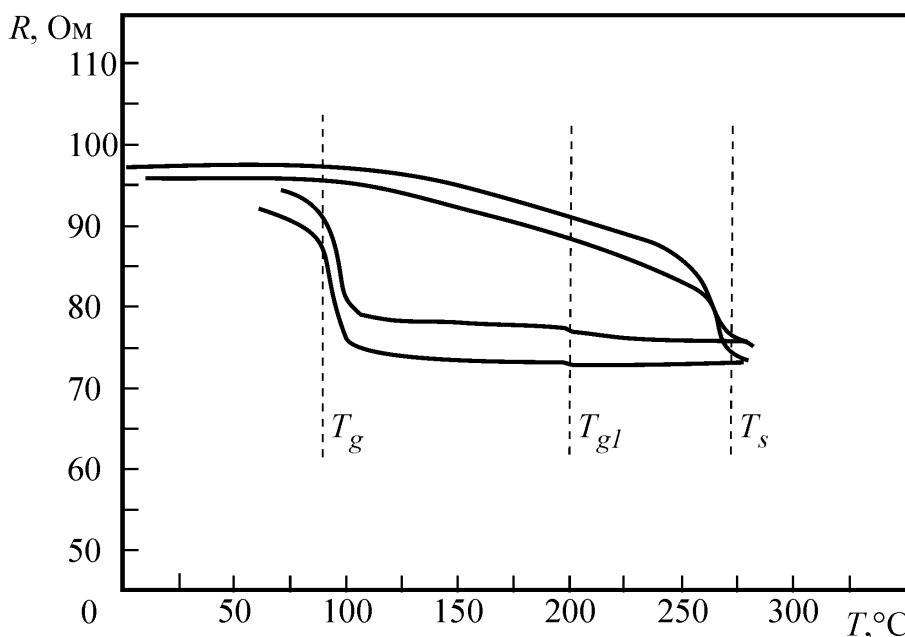


Рис. 3.11. Залежність електричного опору від температури в плівках Mo/Bi/Mo, в яких конденсація висмута виконувалася за механізмом пара-рідина.

При дослідженні температурних границь стабільності рідкої фази в плівках Mo/Pb/Mo, Mo/In/Mo (рис. 3.10), встановлено, що плавлення і кристалізація легкоплавкого компонента в цих системах також супроводжується чіткими стрибками електричного опору. Це надає можливість встановити температурний інтервал стабільності рідкої фази в цих зразках. Відзначимо, що на відміну від плівок, в яких легкоплавким компонентом був вісмут, в разі багатошарових плівок, які містять свинець або індій, навіть у випадку конденсації компонентів на підкладку кімнатної температури, тобто за механізмом пара-кристал, кристалізація речовин має дифузний характер, тобто відбувається в деякому інтервалі температур. Це дає можливість стверджувати, що у плівках з цими легкоплавкими металами єдина система включень в молібденовій матриці не виникає. Відповідно, на відміну від плівок з шарами висмуту, зміна механізму конденсації від пара-кристал до пара-рідина не повинна істотно змінювати температуру і характер кристалізації переохолоджених розплавів легкоплавких металів.

Так, дослідження впливу температури конденсації на величину переохолодження плівок Pb і In, показали, що в разі цих компонентів переохолодження при кристалізації їхньої рідкої фази не залежить від температури підкладки під час конденсації.

Для встановлення відмінностей в мікроструктурі плівок, отриманих конденсацією за різними механізмами, була проведена серія експериментів, в яких геометрія розташування підкладок, випарників і екранів давала можливість в єдиному вакуумному циклі, тобто у повністю однакових умовах, отримувати кілька зразків, в яких конденсація речовин здійснювалась на підкладки, що мають різні температури. На рис. 3.12 представлені результати електронно-мікроскопічного дослідження плівок Mo/Bi/Mo, конденсація легкоплавкого компонента в яких здійснювалась за механізмами пара-рідина і пара-кристал. Зазначені зразки після осадження піддавалися кільком циклам нагрівання-охолодження, охолоджувалися у вакуумній камері до кімнатної температури і досліджувалися в растровому електронному мікроскопі JEOL JSM-840. Видно, що їхня морфологія виявляється істотно різною (рис. 3.12).

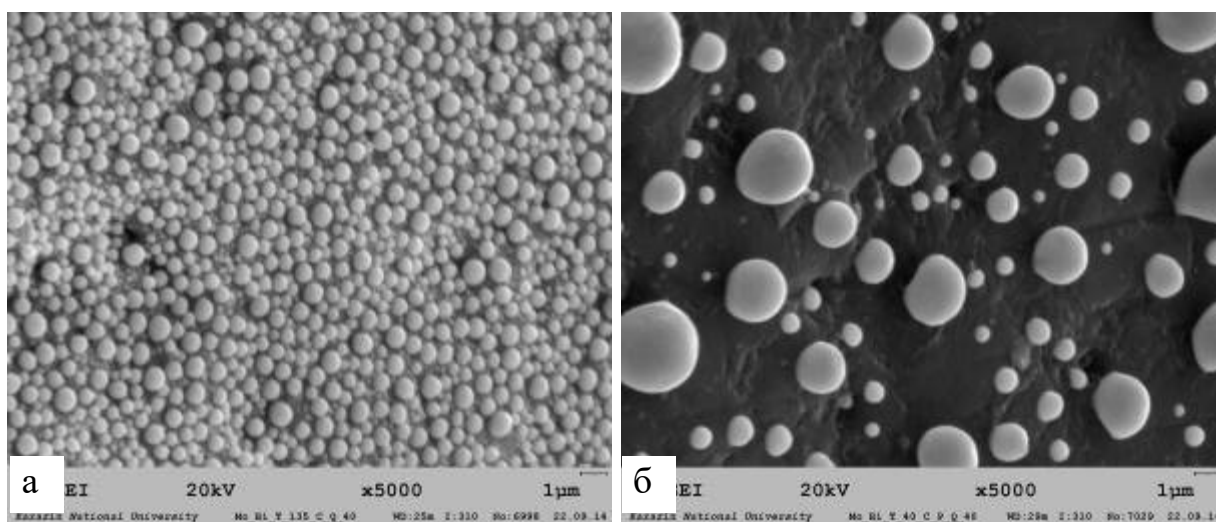


Рис. 3.12. Електронно-мікроскопічні знімки плівок Bi/Mo, які відповідають конденсації вісмуту за механізмом пара-рідина (а) і пара-кристал (б).

Так, в зразках, отриманих конденсацією вісмуту за механізмом пара-рідина, він конденсується у вигляді окремих розташованих ізольовано одна від одної частинок, які мають форму кульового сегмента.

У зразках, в яких вісмут конденсувався за механізмом пара-кристал, можна бачити частинки значно більшого розміру, які вірогідно утворилися завдяки механізму рідкофазного плинину при плавленні суцільного шару вісмуту і прорвали плівку молібдену. У той же час сильно деформована поверхня молібденової плівки дає підставу припустити, що значна частина вісмуту залишається між шарами молібдену і, як впливає з характеру кристалізації, утворює зв'язну структуру.

Морфологію плівок, отриманих конденсацією за механізмом пара-рідина, досліджували з використанням методу сколу [121]. Для цього зразки конденсували на свіжі сколи монокристалів, що підтримувались у процесі осадження при температурі, яка забезпечує конденсацію вісмуту за механізмом пара-рідина. Після завершення конденсації зразки охолоджували у вакуумній камері до кімнатної температури. Монокристал з конденсованою плівкою розколювали та торець сколу досліджувався методами растрової електронної мікроскопії. Електронно-мікроскопічне зображення, отримане від цих зразків, наведене на рис. 3.13.

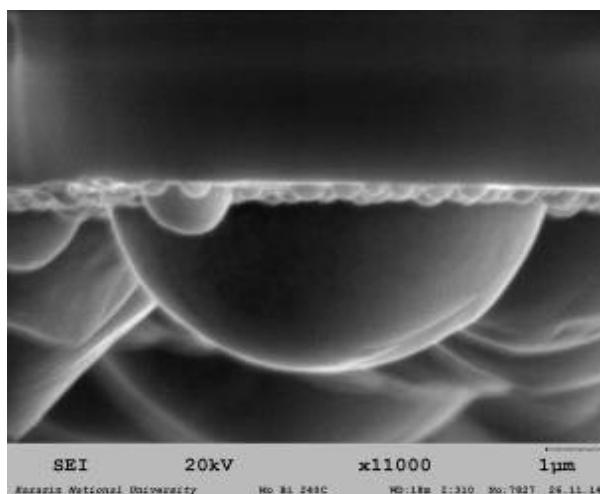


Рис. 3.13. Електронно-мікроскопічне зображення плівки вісмуту, що ілюструє використання методу сколу.

Видно, що морфологія зразків виявляється характерною для систем, конденсованих за механізмом пара-рідина. Тобто поряд з досить великими частинками в зразку спостерігаються дуже дрібні частинки (рис. 3.12).

Деяке уявлення про вплив домішок на величину переохолодження під час кристалізації розплаву вісмуту і характер його кристалізації може дати рис. 3.14, на якому наведені графіки залежності електричного опору від температури для плівок Mo/Bi/Mo для зразків витриманих при тиску залишкових газів близько 10 Па протягом 10 (а) і 15 (б) діб. З графіків видно, що температура максимального переохолодження при кристалізації розплаву вісмуту в цілому не залежить від тривалості витримки. Однак, поряд зі стрибком електроопору, який відповідає раніше встановленому максимальному переохолодженню розплаву, спостерігається ще один, температура ( $T_{g2}$ ) якого приблизно відповідає температурі кристалізації переохолодженого вісмуту, зразки якого отримані конденсацією легкоплавкого компонента за механізмом пара-кристал. Відносна величина цього стрибка зростає з часом витримки, який очевидно закономірним чином пов'язаний з вмістом домішок, кількість яких збільшується у зразку в процесі витримки. Така поведінка може бути пояснена таким чином. Як зазначається вище, в досліджуваних плівках вісмут конденсувався за механізмом пара-рідина. У випадку поганого змочування плівки, конденсовані за цим механізмом, є острівцевими [30, 36, 131, 132]. Очевидно, що кожен з острівців переходить в кристалічний стан при своїй температурі, яка визначається випадковими чинниками. Таким чином, кристалізація розплаву виявляється розтягнутою в деякому температурному інтервалі. Ключовим чинником, який визначає величину переохолодження в цьому випадку, є нерозчинні домішки (в першу чергу оксиди), які викликають кристалізацію розплаву ще до досягнення температури максимально можливого переохолодження. У процесі тривалої витримки, завдяки окисленню, поступово зростає доля частинок, які зазнали забруднення. Отже, зростає відносна висота стрибка, викликаного не впливом кристалічного молибдену, а



наявних у розплаві окислів. Відзначимо, що навіть в тих плівках Mo/Bi/Mo, які отримані конденсацією вісмуту за механізмом пара-рідина при температурі  $T_{gl}$  (близько  $200^{\circ}\text{C}$ ), на температурній залежності електричного опору виявляється невелика особливість (відносна величина якої становить 1-2% загальної зміни електроопору під час фазового переходу) яка очевидно також відповідає кристалізації деякої частини розплаву. Імовірно вона, як і кристалізація всього зразка, отриманого за методом конденсації пара-кристал, викликається не оксидами, а ще більш активними домішками.

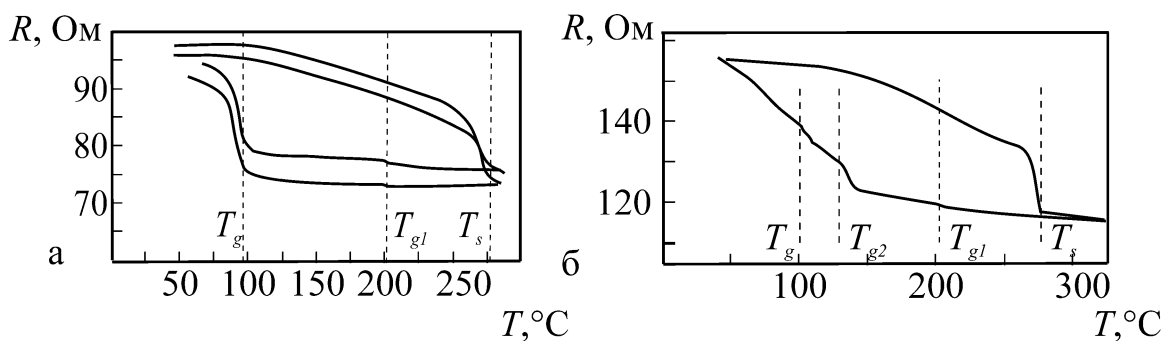


Рис. 3.14. Залежність електричного опору від температури для плівок Mo/Bi/Mo після витримки при тиску 10 Па, упродовж 10 (а) і 15 (б) діб.

Наступним об'єктом дослідження стали плівки Mo/Sn. Оскільки фазова діаграма цієї контактної пари має досить складний вигляд і для неї характерна наявність різних фаз, утворення яких можливо вже під час першого нагрівання, замість тришарових плівок Mo/Sn/Mo були використані двошарові зразки Sn/Mo. У цих плівках шар молібдену перед осадженням олова піддавався відпалу. Можливість заміни тришарових зразків двошаровими плівками була апробована раніше на інших, більш простих контактних парах. При цьому було встановлено, що на графіках залежності електричного опору від температури контактних пар з простим характером взаємодії, як в разі двох, так і тришарових плівок є особливості, які свідчать про плавлення і кристалізацію легкоплавкого компонента. На рис. 3.15

наведені залежності електроопору від температури в плівках Sn/Mo, які відповідають різним циклам нагрівання-охолодження.

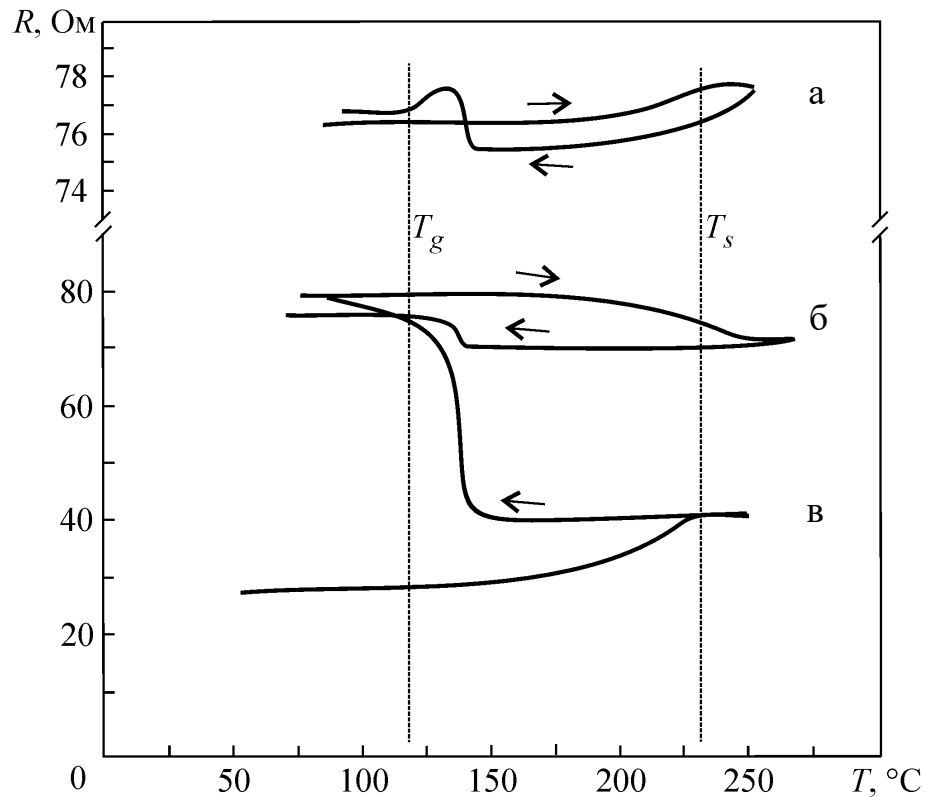


Рис. 3.15 Залежність електричного опору від температури для плівок Sn/Mo в першому (а), другому (б) і п'ятому (в) циклах нагрівання-охолодження.

У першому циклі нагрівання (рис. 3.15 крива а), як на графіку нагрівання, так і охолодження є стрибки електричного опору. Однак, ці стрибки викликають лише збільшення електричного опору плівки, тобто відбуваються в одному напрямку. Відповідно вони, навіть в рамках всього циклу нагрівання-охолодження, не є оборотними. Крім того їхня величина, особливо під час охолодження, багатократно перевищує значення, які слід очікувати виходячи з моделі паралельних провідників (розд. 3.7). Відповідно не уявляється можливим зіставити їх з плавленням і особливо кристалізацією легкоплавких включень. У другому циклі нагрівання (рис. 3.15, крива б) на графіках є досить чіткі і в цілому оборотні стрибки електричного опору, які,

однак, протилежні за напрямком зміни питомого електроопору олова при його плавленні і кристалізації. Мабуть, така поведінка пов'язана з утворенням і можливо розпадом в зразках протягом декількох перших циклів нагрівання-охолодження різних фаз і твердих розчинів. Це супроводжується контактними ефектами, тобто збільшенням провідності зразків при плавленні та зменшенням під час кристалізації легкоплавких включень (див. розділ 3.7 та наукові праці [109, 111, 113, 115]). Перехід хімічно незв'язаного олова в рідкий стан, імовірно, інтенсифікує процес фазоутворення. Це пояснює появу помітного стрибка, температура якого збігається з температурою плавлення олова.

У наступних циклах можна помітити зменшення відносної величини стрибка, який спостерігається при температурі плавлення олова, і подальша зміна його напрямку зі зменшення на зростання (рис.3.15 крива с). При цьому стрибок, який наявний на графіках охолодження, набуває складної структури. Так у процесі охолодження спочатку спостерігається зростання електроопору. Ріст закінчується після досягнення температури 133°C. Це відповідає значенню, отриманому в попередніх циклах. За ним йде спад електричного опору, який відповідає зміні питомого електричного опору олова під час його кристалізації. Проведення подальших циклів нагрівання – охолодження якісно не змінює характер температурної залежності електричного опору. Імовірно, лише починаючи з цього циклу, ми маємо можливість реєструвати власне плавлення і кристалізацію легкоплавкого компонента в плівках Sn/Mo. Закінчення цієї ділянки і відповідно повна кристалізація олова в плівках відбувається після зменшення температури до 115°C.

Зростаюча ділянка на графіку охолодження, ймовірно, відповідає розкладанню сполуки  $\text{Mo}_3\text{Sn}$ , яка, згідно з літературними даними утворюється в контактній парі завдяки здійсненню перитектичного перетворення при температурі біля 300°C [133, 134].

### 3.6 Границі стабільності рідкої фази в багатошарових плівках на основі вуглецю

При вивченні температурної залежності електроопору вуглецевих плівок встановлено, що електричний опір вуглецевих плівок, які не містять легкоплавкого компонента, на відміну від одношарових плівок міді і молібдену, розглянутих в підрозділах 3.4 і 3.5, має напівпровідниковий характер і монотонно зменшується з ростом температури. Такий характер температурної залежності електричного опору дає можливість визначити значення енергії активації провідності, яка є досить важливою характеристикою зразків з точки зору практичного застосування. У багатьох випадках саме енергія активації провідності робить можливим визначити перспективність використання досліджуваних плівок, як різних датчиків і сенсорів, чутливих, зокрема, до інфрачервоної області спектра. Енергія активації провідності в нашому дослідженні визначалася за тангенсом кута нахилу графіків Арреніуса, побудованих за експериментальними кривими температурної залежності електричного опору. Отримане значення енергії активації провідності вуглецевої плівки становить близько 0,3 еВ. Це значення відповідає величинам, типовим для більшості напівпровідників [125]. При цьому на відміну від багатошарових плівок на основі міді та молібдену, докладно розглянутих у розділах 3.4 і 3.5, електричний опір одношарових плівок вуглецю поводить себе оборотним чином вже в першому циклі нагрівання і після охолодження зразка до кімнатної температури повертається до значення, яке близьке до вихідного, отриманого безпосередньо після конденсації зразка. Імовірно, це може бути пов'язано з низькою швидкістю процесів самодифузії у вуглецевих шарах при температурах плавлення досліджуваних металів. Також необхідно відзначити, що електронографічні дослідження як свіжосконденсованих плівок вуглецю, так і зразків, які були відпалені при температурі 400°C, підтверджують, що ці зразки, як безпосередньо після конденсації, так і після

відпалу залишаються аморфними. Виглядає очевидним, що аморфні зразки, знаходяться в менш напруженому стані, ніж полікристалічні металеві плівки, які розглянуті вище. Тобто в зразках, в яких матриця моделюється аморфними вуглецевими шарами, як правило, спостерігається значно менша кількість нерівноважних високоенергетичних дефектів, характерних для полікристалічних структур. Тому немає підстав очікувати від таких структур суттєвого вдосконалення в процесі їх відпалу до температур, що забезпечують плавлення досліджуваних металів.

У той же час перше нагрівання зразків, які містять легкоплавкий компонент, супроводжується різким зростанням електричного опору плівок, яке відбувається поблизу відповідної температури плавлення. Як показали результати електронно-мікроскопічних досліджень (рис. 3.16), це супроводжується необоротним розпадом початково суцільного шару свинцю, олова або вісмуту на окремі острівці. Це викликає порушення електричної провідності шару. Після диспергування розрізнені частинки металевої плівки лише шунтують окремі ділянки вуглецевого шару, питомий електричний опір якого істотно вище, ніж у досліджуваних металів.

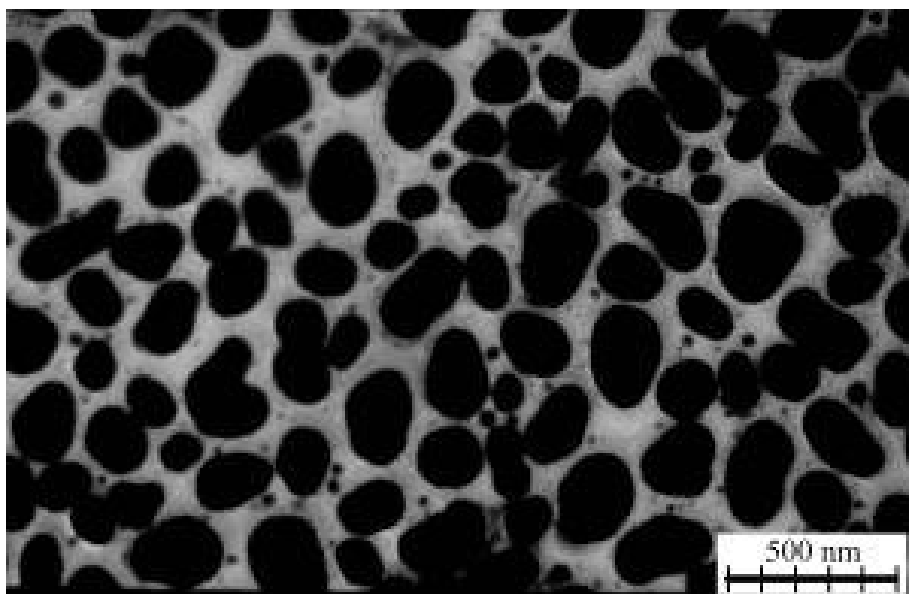


Рис.3.16 Електронно-мікроскопічний знімок плівки С/Pb/С, після її нагрівання до температури плавлення свинцю.

Відзначимо, що напівпровідниковий характер температурної залежності електричного опору в цих зразках робить можливим визначення енергії активації провідності в багатошарових плівках. Так, середня енергія активації провідності в зразках, які містять шари легкоплавкого компонента, яка є трохи нижчою, ніж в однокомпонентних вуглецевих плівках і становить 0,12 – 0,2 еВ. Це дає можливість розглядати досліджувані зразки як більш перспективні в порівнянні з плівками чистого вуглецю об'єкти для виготовлення різних датчиків видимого та ІЧ випромінювання, фотоперетворювачів і тощо.

Після розпаду суцільної плівки на окремі острівці залежність електричного опору плівок від їхньої температури набуває відтворюваний характер. Вигляд графіків та температури особливостей, які спостерігаються на цих залежностях від циклу до циклу практично не змінюються. Так, під час нагрівання електричний опір зразків монотонно знижується. На досліджуваних температурних залежностях електричного опору практично аж до температури плавлення легкоплавкого компонента ( $T_s$ ) не спостерігається жодних особливостей. Однак, поблизу  $T_s$  монотонний характер температурної залежності порушується і спостерігається особливість, яка полягає в більш швидкому зменшенні електричного опору (рис. 3.17). Згідно [61 – 64] і результатів, викладених в попередніх розділах, поява на температурних кривих подібних особливостей може свідчити про плавлення легкоплавкого компонента.

У циклах охолодження електричний опір досліджуваних систем монотонно збільшується аж до деякої температури, по досягненню якої монотонний характер також порушується і починає спостерігатися більш швидке зростання електричного опору. При цьому необхідно відзначити, що вказана особливість спостерігається в значному інтервалі температур. Так, температурна ширина даної особливості на кривих охолодження може досягати десятків градусів і закінчується після досягнення деякої температури  $T_g$ , характерної для кожного металу. Згідно з науковими

працями [61 – 64], а також результатами, викладеними в розділі 3.4, такі особливості на кривих охолодження можуть бути обумовлені кристалізацією переохолодженого розплаву. Однак, на відміну від плівок на основі металевої матриці, яка моделюється шарами міді або молібдену, і в яких електричний опір при фазовому переході міг змінюватися у півтора рази, в тришарових плівках типу «вуглець/метал/вуглець» відносна зміна електроопору при фазових переходах значно менше. Тому, для того щоб зробити ці стрибки більш помітними поряд з тришаровими зразками, які містять лише один шар легкоплавкого металу, використовувалися багат шарові плівки.

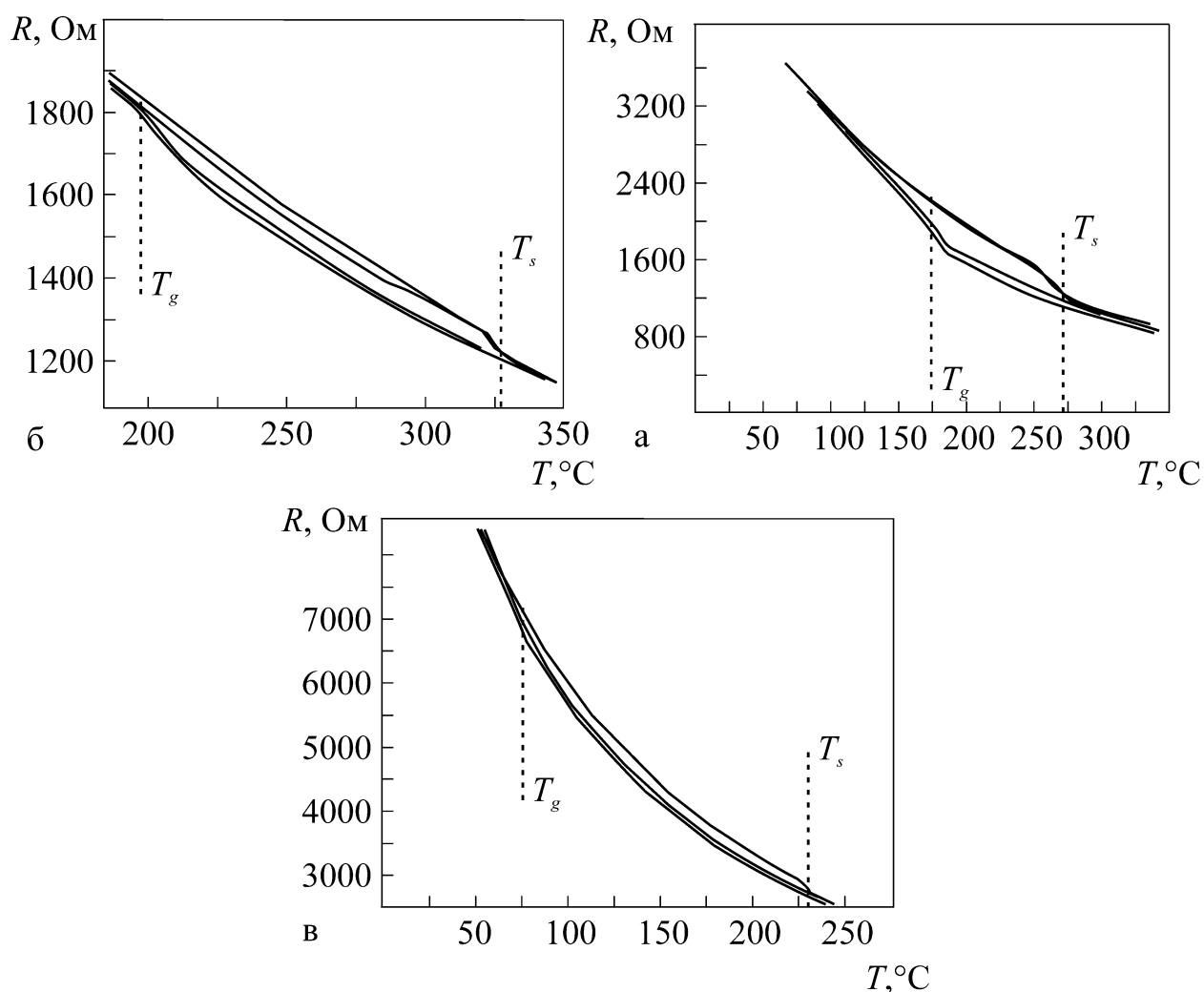


Рис. 3.17. Залежність електричного опору багат шарових плівок  $\text{C/Bi/C}$  (а),  $\text{C/Pb/C}$  (б) і  $\text{C/Sn/C}$  (в) від температури. Графіки відповідають плівкам, які містять 5 шарів легкоплавкого компоненту.

Незважаючи на використання багатошарових плівкових систем, особливості, які пов'язуються нами з фазовими переходами в легкоплавкому компоненті, в першу чергу для свинцю і олова виявляються слабо помітними. Більш чітко плавлення і кристалізація можуть бути зареєстровані за зміною кута нахилу дотичної до кривих нагрівання і охолодження. Для цього, експериментальні залежності (рис. 3.17) були продиференційовані (з використанням чисельного диференціювання за методом Савицького-Голея). У результаті цього були отримані температурні залежності термічного коефіцієнта електроопору (рис. 3.18), які за своєю суттю є кутовими коефіцієнтами дотичних до графіків температурної залежності електроопору. Особливості, що спостерігаються на цих графіках, демонструють температуру і характер протікання фазових переходів. Можна помітити, що процес плавлення в досліджених плівках проходить в інтервалі температур, який перевищує виявлений авторами [135, 136] для полікристалічних плівок легкоплавких металів на вуглецевій підкладці. У наукових працях [135, 136] деяке «розтягнення» процесу плавлення полікристалічних плівок легкоплавких металів, які складаються з кристалітів, що знаходяться в безпосередньому контакті, було пояснено залежністю температури плавлення різних кристалітів від їхнього розміру і взаємної орієнтації. Однак, температурна ширина зазначеного ефекту рідко перевищує 1 К, що істотно менше температурної ширини особливості, яка ідентифікує плавлення наших плівок. Деяке розмиття плавлення можна було б, завдяки добре відомому для ізольованих частинок розмірному ефекту температури плавлення [26], пов'язати з розподілом частинок, які складають легкоплавкі шари наших зразків, за розмірами. Але для частинок, що спостерігаються в наших експериментах, як зниження температури плавлення кожної з частинок, так і її відповідний розкид в рамках всього зразка не перевищуватимуть кілька градусів. Напевно, досить значна температурна ширина особливості, яка ідентифікує плавлення зразка, обумовлена тим, що зниження електричного опору може бути викликана не тільки появою рідкої фази, але і



лавиноподібним збільшенням активності дифузійних процесів області за температур, близьких до точки плавлення. Це, поряд з утворенням рідкої фази, також може викликати зменшення електричного опору зразків.

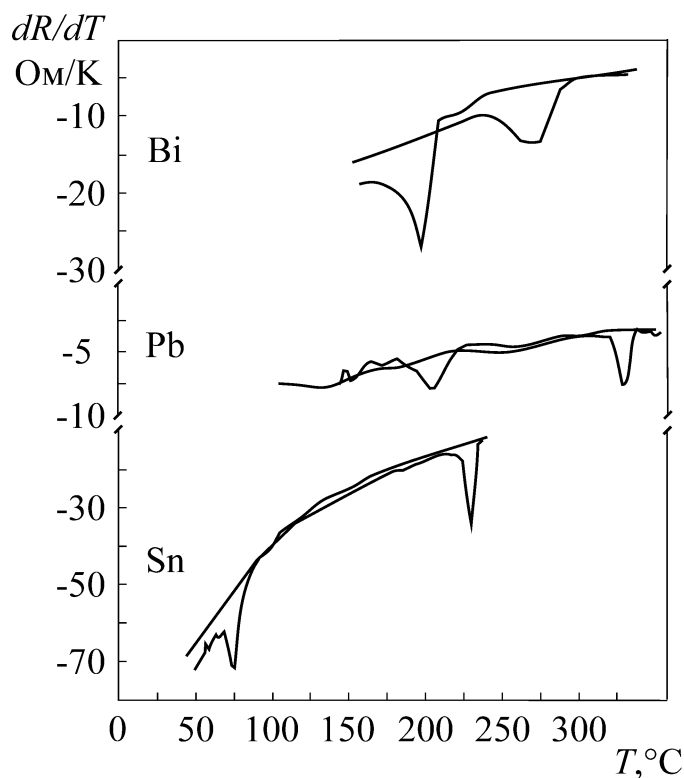


Рис. 3.18. Графіки чисельного диференціювання температурної залежності електричного опору для плівок C/Bi/C, C/Sn/C і C/Pb/C.

Відзначимо, що для систем на основі металевої матриці зв'язок стрибків електричного опору з фазовими перетвореннями був підтверджений прямими *in situ* електронографічними дослідженнями. Однак істотні відмінності в характері провідності, структурі матриці та, імовірно, в причинах, які обумовлюють можливість спостереження плавлення і кристалізації легкоплавкого компонента в плівках на основі вуглецю, вимагають, на наш погляд, проведення прямих досліджень для цієї системи. Так, під час проведення електронографічних досліджень (рис. 3.19) встановлено, що на електронограмах, які відповідають нагріванню зразка в плівках «вуглець/метал/вуглець» дифракція від легкоплавкого компонента спостерігається до його температури плавлення  $T_s$ . На електронограмах,

отриманих вище  $T_s$ , дифракційні рефлекси від кристалічної ґратки металевих шарів вже відсутні. Під час охолодження ці рефлекси також відсутні аж до температури, яка відповідає початку більш швидкого зростання електричного опору на графіках охолодження зразків. Із цієї температури на електронограмах починають спостерігатися дифракційні рефлекси від кристалічної ґратки металів. Їхня інтенсивність поступово зростає, досягаючи початкового значення після охолодження зразка до температури  $T_g$ . Поступове зростання інтенсивності дифракційних рефлексів свідчить про збільшення вмісту кристалічної фази в зразках. Це дає можливість зіставити розмиття особливостей, які спостерігаються на кривих охолодження з розтягнутою кристалізацією в досліджуваних системах. Така поведінка свідчить про те, що в інтервалі температур  $\Delta T = T_s - T_g$  легкоплавкі метали знаходяться в зразку в переохолодженому рідкому стані.

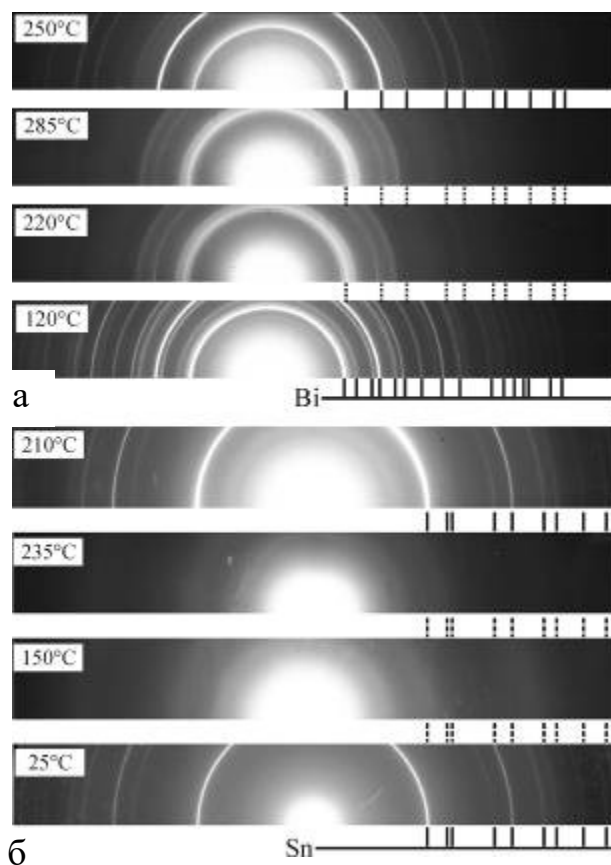


Рис.3.19. Електронограми плівок C/Bi/C (а) і C/Sn/C (б), які відповідають різним температурам (вказані на електронограмах).

Збіг температур фазових перетворень, які отримані з використанням двох незалежних *in situ* методик, є достатньою підставою для підтвердження зв'язку стрибків електроопору плівок з фазовими переходами, які відбуваються у зразках. Визначені таким чином в роботі значення переохолодження становлять 115, 135 і 160 К для плівок C/Bi/C, C/Pb/C, C/Sn/C відповідно.

Нагадаємо, що, згідно з науковими працями [105, 109 – 115, 118], завдяки доброму змочуванню, яке характерне для контактних пар метал/метал, у плівках на основі міді та молібдену ускладнюється формування острівцевих плівок, які є типовими для рідких зразків на незмочуваній поверхні [26, 30, 136 – 140] (див. також підрозділи 3.3, 3.4). Через це вісмут в плівках Cu/Bi/Cu і Mo/Bi/Mo, під час конденсації на підкладку кімнатної температури, тобто за механізмом пара-кристал, утворює в матриці об'єднану систему включень, яка деяким чином може розглядатись як єдине ціле. Виглядає очевидним, що оскільки зародок кристалічної фази, розмір якого перевищує критичний, викликає кристалізацію всього переохолодженого розплаву, який знаходиться з ним в контакті, така єдина система буде кристалізуватися практично миттєво по всьому зразку. В той же час у досліджуваних плівках на основі вуглецю, внаслідок практично повного незмочування [26], характерного для даної контактної пари, вже після першого циклу нагрівання виникає масив ізольованих одна від одної частинок легкоплавкого металу. Такий масив утворюється навіть в тому випадку, якщо конденсацію вісмуту виконували за механізмом пара-кристал (рис. 3.16). Оскільки такі частинки як у твердому, так і у рідкому стані ізольовані одна від одної, вони кристалізуються незалежно, тобто кожна при своїй температурі. Температура кристалізації кожної окремої частинки визначається випадковими чинниками. Відповідно кристалізація всього зразка у якому вісмут знаходиться між шарами вуглецю відбувається в деякому інтервалі температур.

### 3.7 Фізичні причини стрибків електричного опору під час фазових перетворень в багат шарових плівках на основі міді, молібдену і вуглецю

Найбільш очевидною причиною, яка може пояснити зміни електроопору в досліджених шаруватих плівкових системах є стрибок питомого електроопору легкоплавкого компонента, який супроводжує фазові переходи. Наприклад, відповідно до табличних даних, отриманих для масивних зразків, питомий електроопір вісмуту у процесі кристалізації змінюється в 0,43, а свинцю приблизно в 2 рази. На користь важливої ролі, яку має стрибок питомого електроопору легкоплавкого металу в загальній зміні провідності шаруватих плівок, свідчить і той факт, що стрибок електроопору багат шарових плівок на основі міді та молібдену зазвичай збігається за напрямком зі зміною питомого електроопору легкоплавкого компонента, який в них міститься.

Для оцінки внеску, який надає стрибок питомого електричного опору легкоплавкого компоненту в загальний електроопір багат шарових плівок, припустимо, що досліджувані плівки в нульовому наближенні можна розглядати як паралельно з'єднані провідники, кожен з яких відповідає матеріалу окремого шару. Тоді враховуючи, що питомий електроопір у вісмуту і свинцю значно вищий ніж у міді, відносно збільшення електроопору при кристалізації буде визначатися таким виразом:

$$\frac{\Delta R}{R_l} \approx \frac{h_{Ma} \rho_{Ma}^s}{h_{Me}} \left( \frac{1}{\rho_{Me}^l} - \frac{1}{\rho_{Me}^s} \right), \quad (3.1)$$

де  $\Delta R = R_s - R_l$ ,  $R_s$  – загальний електроопір багат шарової плівки в тому випадку, коли легкоплавкий метал знаходиться в твердій, а  $R_l$  – у рідкій фазі, індекс  $Me$  позначає легкоплавкий компонент шаруватої системи, індекс  $Ma$  використовується для позначення матеріалу шарів, які моделюють матрицю,

$\rho^l$  і  $\rho^s$  – питомий електроопір матеріалу шару, який зазначений в нижньому індексі, в кристалічному та рідкому стані відповідно,  $h$  – товщина шарів

Зокрема, оскільки відношення товщини плівок Cu і Bi в шаруватій плівковій системі Cu/Bi/Cu в різних експериментах становило від 0,1 до 0,2, то можна очікувати, що відносне збільшення електроопору при кристалізації переохолодженого розплаву має становити 0,001 – 0,002. Фактичне ж відносне збільшення загального електроопору шаруватих плівок Cu/Bi/Cu під час переходу фазових перетворень плавлення – кристалізація для різних зразків значно більше і в окремих випадках досягає 1,5 (наприклад, рис. 3.1, 3.10 а). Тобто, приріст електроопору, який спостерігається експериментально виявляється більшим за розрахунковий на два-три порядки. Таким чином стрибки електроопору, які супроводжують фазові перетворення в плівках Cu/Bi/Cu, не можуть бути повністю пояснені стрибком питомого електроопору вісмуту при плавленні або кристалізації.

Імовірно, той факт, що відносна величина стрибків електроопору в плівках Cu/Bi/Cu суттєво перевищує величини, які можна очікувати виходячи з моделі трьох паралельних провідників, може бути пов'язана з тим, що цей легкоплавкий метал в процесі конденсації завдяки процесам конденсаційно-стимульованої дифузії, а також, можливо, і під час виконання циклів нагрівання – охолодження мігрує по границям зерен полікристалічної мідної плівки. Питомий об'єм цього металу, на відміну від більшості речовин, у рідкій фазі більший, ніж у кристалічній. Через це під час кристалізації вісмуту в мідних шарах, які оточують легкоплавкий компонент, виникають механічні напруження. Це сприяє різкому збільшенню електроопору шаруватої плівкової системи. Під час наступного циклу нагрівання (рис. 3.1, 3.3) при температурі приблизно 200 – 250°C на температурних залежностях електроопору спостерігається повільний спад електроопору. Наявність такого зменшення електричного опору свідчить про відпалювання дефектів, які виникли під час проведення попереднього циклу. Ступінь відпалювання визначається як товщиною плівки мідного шару, так і кількістю вісмуту,

який міститься у шаруватій плівковій системі. Виглядає очевидним, що значний внесок у механічне напруження вносить частина вісмуту, яка дифузійним шляхом потрапила у міжзерені границі та інші дефекти мідних шарів. Очевидно, що оскільки інтенсивність конденсаційно-стимульованій дифузії зростає при підвищенні температури, збільшення температури підкладки, яку вона має у процесі осадження шаруватих зразків, буде зменшувати термічну стабільність плівок. Це пояснює те, що для деяких багатошарових плівок електроопір зразка зростає зі збільшенням номеру циклу (рис. 3.3 а, б). Відзначимо, що у випадку плівок  $\text{Cu/Bi/Cu}$ , якщо в зразку під час нагрівання не відбувається повного відпалювання дефектів які виникли під час попереднього циклу, то вказане незворотне зростання електроопору плівки від циклу до циклу спостерігається саме у процесі кристалізації переохолодженого розплаву вісмуту. Тобто збільшення ступеню дефектності плівки під час кристалізації вісмуту виявляється більшим ніж його зменшення, яке відбувається при відпалюванні у продовж циклу нагрівання (рис. 3.3 а, б). Варто зазначити, що, незважаючи на те, що в деяких випадках в плівках  $\text{Cu/Bi/Cu}$  від циклу до циклу спостерігається суттєве зростання електроопору, величина цього ефекту виявляється істотно нижчою, ніж зростання електроопору в зразках на основі міді, в яких легкоплавким компонентом є свинець (про термічне диспергування плівок  $\text{Cu}$  та  $\text{Pb/Cu}$  див. розділ 4).

Що ж стосується плівок  $\text{Cu/Pb/Cu}$ , то необхідно відзначити, що вони поступово руйнуються за присутності рідкого свинцю. Це супроводжується незворотнім зростанням електричного опору, яке має місце у циклах нагрівання-охолодження. Таке зростання електроопору, яке відбувається на етапі нагрівання поблизу температури плавлення свинцю, поряд зі зміною питомого електроопору легкоплавкого компонента при фазовому переході, ймовірно, також пов'язане зі збільшенням питомого об'єму свинцю під час плавлення. Це, як і у випадку плівок  $\text{Cu/Bi/Cu}$ , викликає появу в плівці механічних напружень, які викликають зростання її електроопору. Однак,

оскільки в цьому випадку механічні напруження викликаються не твердою, а рідкої фазою, яка має невисоку в'язкість, величина цих механічних напружень, а, отже, і відповідне зростання електроопору, менш значне, ніж в плівках Cu/Bi/Cu. Подальше зростання електроопору плівок у разі наявності в них рідкої фази може бути пов'язане з процесами розчинення і дифузійної перебудови мідних шарів та вимагає окремого вивчення.

Визначена за формулою (3.1) відносна зміна електричного опору в плівках Cu/Pb/Cu дорівнює  $-0,006$ . Це значення в цілому не суперечить експериментально визначеній величині, яка в першому циклі дорівнює  $-0,03$  (рис. 3.20 б). Проте у наступних циклах нагрівання-охолодження відносна зміна електроопору у процесі фазового перетворення за абсолютною величиною збільшується (рис. 3.20 б). Це ймовірно обумовлено дифузійними процесами, які викликають порушення якості інтерфейсів, перемішування шарів і міграцію свинцю на границі зерен полікристалічної міді. Тому модель паралельних провідників для таких систем втрачає фізичний зміст.

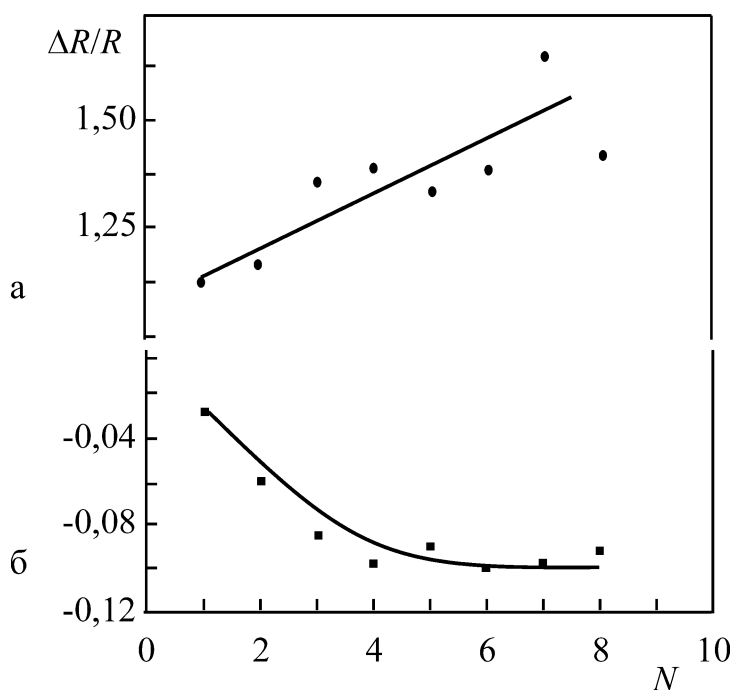


Рис. 3.20. Залежність відносного збільшення електроопору плівок при кристалізації легкоплавкого компонента від номера циклу ( $N$ ) Cu/Bi/Cu (a) і Cu/Pb/Cu (б).

Модель паралельних провідників також досить коректно описує поведінку плівок Cu/In/Cu після їх нагрівання до 350°C. Експериментально визначені величини стрибків електроопору в цих плівках в цілому узгоджуються з розрахованими. Це вказує на те, що в утворенні хімічних сполук в цій контактній парі бере участь відносно невелика кількість компонентів. У той же час розрахунок змін електроопору плівок Cu/Sn, фазова діаграма яких має значно більш складний вид, є досить складним.

У випадку плівок Mo/Bi/Mo, Mo/Pb/Mo і Mo/In/Mo, які характеризуються практично повною відсутністю хімічної взаємодії і малою величиною розчинності, оцінка, виконана згідно з описаною вище методикою, показує, що відносна зміна електроопору зразків під час фазового переходу має становити  $\pm (0,01 - 0,02)$ . У той же час фактичне значення цієї величини у процесі кристалізації становить 0,3, -0,013 і -0,02 для вісмуту, індію і свинцю у молібденових плівках відповідно. Нагадаємо, що для всіх вивчених багатошарових плівок на основі молібдену напрямок стрибка при плавленні і кристалізації збігається зі зміною питомого електричного опору відповідного легкоплавкого металу.

Як бачимо, модель паралельних провідників задовільно описує результати експерименту в тих випадках, коли легкоплавким металом, в багатошарових плівках на основі молібдену, є індій або свинець. Таким чином, слід припустити, що в плівках Mo/Pb/Mo і Mo/In/Mo, а також Cu/Pb/Cu і Cu/In/Cu стрибки електричного опору при плавленні і кристалізації обумовлені в першу чергу стрибкоподібною зміною питомого електричного опору легкоплавкого компонента яка супроводжує фазові переходи.

У той же час у випадку вісмуту, так само як і в плівках Cu/Bi/Cu, C/Bi/C [109, 110, 118], фактична зміна електричного опору знову приблизно на порядок перевищує розраховане значення. Це може бути пов'язано з тим, що в зразках Mo/Bi/Mo, як і в плівках на основі міді, вісмут концентрується поблизу границь зерен полікристалічної молібденової плівки. Це знову



приводить до того, що під час кристалізації вісмуту в молібденовій плівці виникають механічні напруження, які сприяють різкому збільшенню її електроопору. Зазначені дефекти повністю або частково відпалюються під час наступного циклу нагрівання. Це супроводжується закономірним зниженням загального електричного опору зразків.

Окремо варто відзначити поведінку плівок Sn/Mo. Фазова діаграма цієї системи має досить складний вигляд і для неї, так само як і для плівок Cu/Sn/Cu характерне утворення сплавів і хімічних сполук. Як впливає з результатів, викладених в розділі 3.4, для контактних пар з подібними фазовими діаграмами, визначення переохолодження легкоплавкого компонента за методом вимірювання електричного опору є досить складним, оскільки в них доволі швидко відбувається виникнення сплавів і сполук, а незв'язане олово відсутнє. Однак, як виявилось, утворення сплавів в плівках Sn/Mo (розділ 3.5) відбувається значно повільніше, ніж в плівках із міддю. В результаті цього протягом кількох циклів нагрівання-охолодження в зразку залишається достатня для реєстрації плавлення і кристалізації кількість хімічно незв'язаного олова. Однак його кількість зменшується під час проведення експерименту. Відповідно знижується і відносна величина стрибків, які супроводжують фазові перетворення. Якщо безпосередньо після конденсації величини стрибків у цих зразках мають значення, характерні для плівок Cu/Pb/Cu, то вже через кілька циклів нагрівання-охолодження величини стрибків значно знижуються. Швидкість зменшення стрибків електричного опору в цій системі визначається, ймовірно, не стільки числом циклів, скільки величиною виду  $te^T$  (де  $t$  – час, який зразок відпалювався за температури  $T$ ), тобто залежить крім температури ще й від часу відпалювання плівки. Таким чином, модель трьох паралельних провідників для цієї системи навіть якісно може бути застосована лише для одного-двох перших циклів нагрівання-охолодження.

У цілому, можна відзначити, що метод реєстрації фазових перетворень заснований на вимірюванні електричного опору в шаруватих плівкових

системах, застосовується у випадку невзаємодіючих компонентів, або таких, які утворюють фазові діаграми типу проста евтектика. У більш складних контактних парах (наприклад, In/Cu, Sn/Cu і Sn/Mo) нагрівання може супроводжуватися не тільки плавленням і кристалізацією легкоплавкого компонента, а й утворенням в системі розчинів і хімічних сполук. Подібні процеси значно ускладнюють визначення власне температури максимального переохолодження при кристалізації рідкої фази.

З точки зору практичного використання, серед плівок з металевою матрицею, більш перспективною виглядає система на основі багат шарових плівок на основі вісмуту. Це обумовлено їхньою більшою термічною стабільністю, можливістю шляхом зміни структури змінювати величину переохолодження і характер кристалізації рідкої фази, а також гігантською (рис. 3.17 а) величиною стрибка електричного опору при фазових перетвореннях. Плівки, в яких легкоплавким компонентом є свинець і особливо олово, в порівнянні з Cu/Bi/Cu і Mo/Bi/Mo, мають нижчу термічну стійкість і для них характерна істотно менша зміна електричного опору у процесах плавлення і кристалізації легкоплавкого компонента (рис. 3.20 б).

Дещо інша ситуація, порівняно зі зразками на основі міді або молібдену, виникає в шаруватих плівках, в яких легкоплавкі метали знаходяться між шарами аморфного вуглецю. На відміну від плівок шарами на основі міді або молібдену, для яких напрямок стрибків електроопору при плавленні та кристалізації збігається з напрямком зміни питомого електроопору відповідного легкоплавкого компонента при фазовому перетворенні (див. розділ 3.4, 3.6, та наукові праці [109, 110, 112]), для зразків на основі вуглецевої матриці вказаної залежності не спостерігається. Повний електроопір шаруватих плівкових систем на основі вуглецю для всіх вивчених контактних пар знижується після плавлення і зростає після кристалізації.

Таким чином, модель трьох паралельних провідників використана раніше для пояснення причин, які викликають стрибки електричного опору

при фазових перетвореннях, добре описує зміни електроопору в плівках Mo/Pb/Mo, Mo/In/Mo, Cu/Pb/Cu, Cu/In/Cu. Також вона якісно придатна для опису стрибків електроопору у плівках Cu/Bi/Cu і Mo/Bi/Mo. Однак ця модель виявляється абсолютно непридатною для частинок металу, що знаходяться між шарами вуглецю.

Стрибки електроопору, які спостерігаються в плівках, в яких легкоплавкі метали знаходяться між шарами вуглецю, можна пояснити так. Спочатку слід зауважити, що на відміну від зразків на основі міді та молібдену (питомий електроопір цих металів одного порядку з величиною питомого електричного опору свинцю, вісмуту, олова та індію, тобто речовин, переохолодження яких вивчається), питомий електроопір вуглецевих шарів значно вищий, ніж у досліджуваних легкоплавких металів. Розрізнені, тобто ізольовані одна від одної частинки легкоплавких металів шунтують окремі ділянки вуглецевих шарів, яких вони торкаються. Це викликає деяке зменшення її загального електричного опору. У такій конфігурації зразка електричний опір шаруватих плівок визначається в першу чергу не опором вуглецевих шарів, що моделюють матрицю, а обумовлений головним чином шунтуючим ефектом металевих частинок. У свою чергу цей ефект в першу чергу визначається електроопором інтерфейсу між частинками досліджуваного легкоплавкого металу і вуглецевими шарами. Очевидно, що завдяки низькій в'язкості речовин яка характерна для рідкого стану контакт між металевими частинками та вуглецевою плівкою з боку металевого розплаву буде фактично вільний від механічних напружень. Тобто певною мірою цей електричний контакт можна вважати практично ідеальним. У той же час після кристалізації, у зв'язку з різними причинами, такими як: висока в'язкість твердого стану, невідповідність кристалічних ґраток металевих частинок і зовнішніх шарів, стрибок об'єму, різні коефіцієнти термічного розширення, забезпечення гарний механічного, а відповідно і електричного контакту між шунтуючим металом та вуглецевою плівкою є неможливим. Це забезпечує збільшення електроопору такого

контакту порівняно з тим, який можна спостерігати в разі шунтуючих частинок, які знаходяться у рідкому стані.

У рамках наведеного пояснення причин які забезпечують те, що плавлення та кристалізація супроводжуються зміною опору зразка, закономірним виглядає і той факт, що саме вісмут забезпечує найбільшу, серед всіх вивчених легкоплавких компонентів, зміну електроопору під час фазових перетворень. Зокрема, як видно з рис. 3.17 відносне збільшення електроопору при фазовому переході для зразків C/Bi/C складає близько 0,3, в той час як для шаруватих плівок C/Pb/C і C/Sn/C вказана величина приблизно на порядок менше і становить лише 0,04. Тепер уже, крім зміни якості інтерфейсу при переході впроваджених частинок з стан одного фазового стану в інший і про який сказано вище, слід взяти до враховувати зміну питомого електроопору власне легкоплавкого металу під час його фазового перетворення. Ця величина для вісмуту, на відміну від більшості речовин, після плавлення зменшується. Цей ефект сумується зі зменшенням електроопору контактних інтерфейсів. У той же час для олова і свинцю при плавленні спостерігається зворотна зміна електроопору, яка частково компенсує покращення електричної провідності інтерфейсу, який забезпечується рідкою фазою. Тому зміни електроопору плівок з частинками цих легкоплавких металів які супроводжують фазові перетворення виявляються значно меншими.

Внесок кожного з цих механізмів зміни електричного опору можна оцінити, якщо зіставити величини відносної зміни електричного опору в шаруватих плівках, у яких впроваджений компонент має позитивний та негативний стрибок електричного опору при переході у рідку фазу (0,04 і 0,3). Оцінка на підставі вказаних величин дозволяє стверджувати, що внесок зміни електричного опору інтерфейсу у загальний електроопір зразка становить близько 60%, а зміни електро опору власне легкоплавких частинок – 40%.

Як бачимо, зміна якості інтерфейсу та стрибок питомого опору легкоплавких частинок вносять майже однаковий внесок у електричний опір зразка. Це відкриває можливість шляхом зміни морфологічної структури впроваджених легкоплавких частинок, які знаходяться у шаруватих плівках між вуглецевими шарами (наприклад, шляхом додавання невеликих кількостей третього компонента, який необхідним чином змінить параметри змочування) контрольованим чином впливати на величину стрибку електричного опору і навіть змінювати знак ефекту.

Узагальнені результати дослідження величин переохолодження для вивчених контактних пар наведені у таблиці 1.

Таблиця 1.

**Величини максимального переохолодження при кристалізації легкоплавкого компонента.**

Тугоплавкий компонент	C	Mo	Cu
Легкоплавкий металл			
Pb	135K (0,23 $T_S$ )	110K (0,18 $T_S$ )	80K (0,13 $T_S$ )
Bi	115K (0,21 $T_S$ )	180K (0,33 $T_S$ )	120K (0,22 $T_S$ )
Sn	160K (0,32 $T_S$ )	115K (0,23 $T_S$ )	45K (0,09 $T_S$ )
In	—	75K (0,17 $T_S$ )	20K (0,05 $T_S$ )

### Висновки до розділу 3

У цьому розділі були визначені величини максимального переохолодження легкоплавких металів у бінарних плівкових системах. Отримані величини максимального переохолодження для всіх вивчених контактних пар, представлені в таблиці 1.

Серед інших результатів слід виокремити такі:

1. Шляхом прямих електронно-мікроскопічних досліджень підтверджено зв'язок стрибків електричного опору багат шарових плівок із фазовими переходами, які відбуваються в досліджуваних системах.

2. Показано, що розмір включень Ві в багат шарових плівках Cu/Bi/Cu і Mo/Bi/Mo впливає на температуру і характер його кристалізації. Зокрема, в тому випадку, якщо вісмут у зразку міститься у вигляді єдиної системи включень, його кристалізація носить лавиноподібний характер і відбувається за невисоких переохолоджень, при температурі близько 200°C, в той час як кристалізація вісмуту, який міститься у вигляді окремих, розрізнених частинок, здійснюється в інтервалі температур близько 10 К і завершується при 150°C і 100°C для плівок Cu/Bi/Cu і Mo/Bi/Mo відповідно.

3. Встановлені фізичні причини, які, вірогідно, викликають зміни стрибків електричного опору при плавленні і кристалізації легкоплавкого компонента в багат шарових плівках.

Представлені у розділі 3 результати опубліковані у наукових працях [109 – 118].

## РОЗДІЛ 4

### РОЗПАД СУЦІЛЬНИХ ПЛІВОК НА ОКРЕМІ ОСТРІВЦІ

У цьому розділі наведено результати дослідження границі термічної стабільності та особливостей диспергування плівок Cu і Pb/Cu. Визначено вплив кінетики нагрівання на температуру розпаду суцільних плівок міді на окремі острівці. Визначено енергію активації дифузії в зразках. Досліджено вплив малих добавок рідкої фази свинцю на температуру диспергування плівок міді і характер дифузійних процесів, які відбуваються у досліджуваних системах. Результати, викладені в цьому розділі, опубліковані в наукових працях [115, 117, 137 – 146].

#### 4.1 Температурні границі збереження електричної суцільності в плівках Cu і Pb/Cu

У розділі 3.4 вказано, що під час нагрівання зразків Pb/Cu до температури плавлення легкоплавкого компонента електричний опір плівок швидко зростає і вони практично повністю втрачають провідність (рис. 4.1). У той же час мідні плівки тієї ж товщини, які не містять свинцю, залишаються електрично суцільними до більш високих температур (рис. 4.2, 4.3). Оскільки острівцеві структури є важливим елементом сучасних та перспективних функціональних матеріалів (розд. 2.4), то процес диспергування суцільних плівок становить самостійний інтерес.

Ймовірно, єдиним поясненням втрати електричної провідності зразків Pb/Cu може бути розпад відпочатку суцільної полікристалічної плівки на окремі острівці. Відзначимо, що згідно зі спеціально проведеними дослідженнями, температура диспергування плівок міді очікувано залежить від їхньої товщини і, починаючи приблизно з 40 нм, перевищує температуру плавлення свинцю (рис. 4.3). У той же час плівки які містять шар свинцю, навіть в разі досить великої товщини мідного шару руйнуються при температурі плавлення легкоплавкого компонента. Тому виглядає

очевидним, що значну роль в процесі термічного диспергування відіграє саме свинець. Це на наш погляд виглядає цікавим і може бути предметом окремого вивчення.

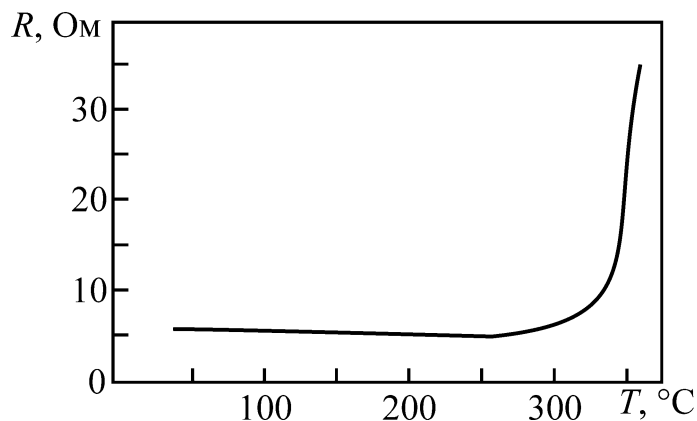


Рис. 4.1. Залежність електричного опору від температури для плівок мідь/свинець, які знаходяться на вуглецевій підкладці.

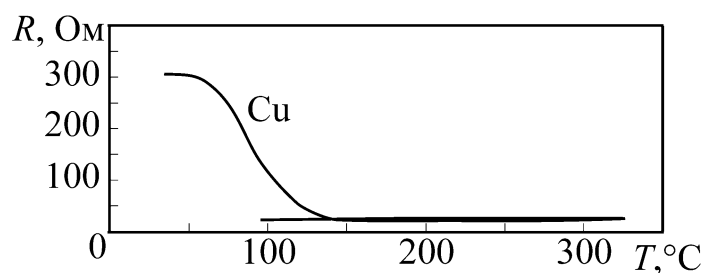


Рис. 4.2. Температурна залежність електричного опору плівок міді у першому циклі нагрівання.

Для дослідження процесів термічного диспергування зразків, одношарові плівки міді та зразки міді, які містять задану кількість свинцю, методом послідовної конденсації компонентів осаджували на протяжні підкладки з полірованих пластин полікору (полікристалічний  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Спеціальна система нагрівання дозволяла, як створювати вздовж полікорової підкладки температурний градієнт в заданому інтервалі температур так і рівномірно нагрівати всю підкладку до деякої температури, тобто виконувати термічний відпал зразків протягом необхідного часу.



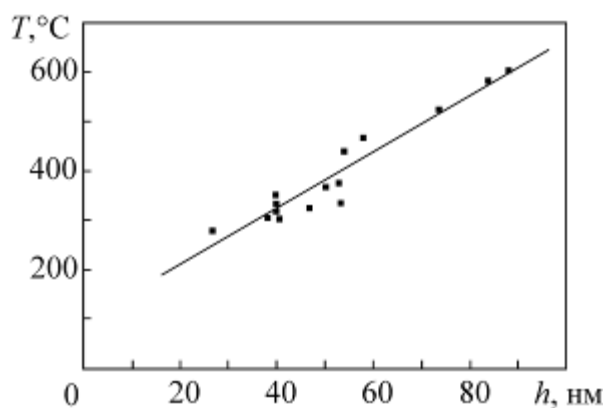


Рис. 4.3. Залежність температури розпаду плівок міді від температури (час нагрівання зразків до температури, яка викликає термічний розпад плівки не перевищував 10 хв.).

На рисунку 4.4 наведена фотографія підкладки, на якій знаходяться дві плівки: одношарова плівка міді, товщиною 50 нм і плівка міді тієї ж товщини, на яку осаждено невелику кількість свинцю. Після завершення конденсації уздовж підкладки створювався градієнт температур, який після встановлення підтримувався протягом півгодини. Потім підкладку з конденсованими на ній плівками охолоджували до кімнатної температури, діставали з вакуумної камери і досліджували методами електронної мікроскопії.

Як видно з рис. 4.4 в різних частинах підкладки спостерігаються дві області плівки, які відрізняються світлорозсіюванням. Температура переходу від однієї області до іншої, в разі чистої мідної плівки і плівки міді, яка містить свинець, відрізняються. Ця різниця для плівок, отриманих в однакових умовах, визначається товщиною мідного шару. Для зразків, у яких шар міді має товщину 50 нм, у випадку швидкого нагрівання, зміна світлорозсіювання плівок Pb/Cu відбувається за температури яка на 40 К нижче, ніж у однокомпонентних плівках міді. Зазначимо, що температурне положення границі зміни світлорозсіювання у випадку плівок, які містять свинець, збігається з температурою його плавлення.

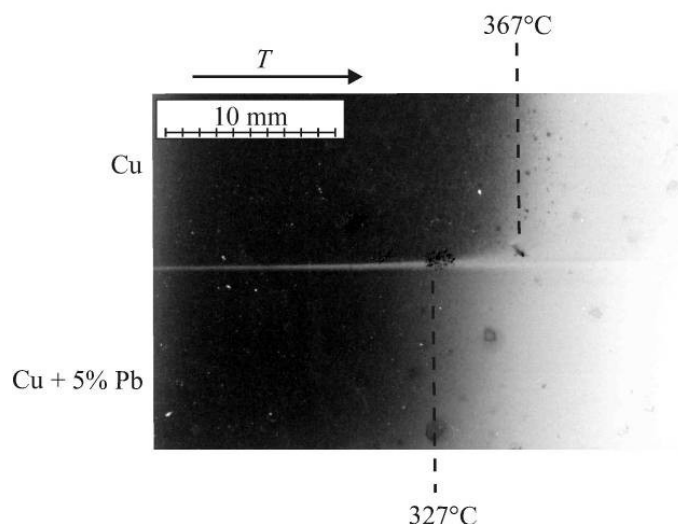


Рис. 4.4. Фотографія плівок Cu і Pb/Cu на підкладці з градієнтом температур.

Електронно-мікроскопічні дослідження (рис. 4.5) показали, що морфологія плівок в частинах підкладки, які відповідають різним коефіцієнтам світлорозсіювання, відрізняється. Так у більш високотемпературній частині (вище 640 K для плівок Cu і 600 K для зразків Pb/Cu) плівки чистої міді і двошарові плівки мідь-свинець є острівцевими.

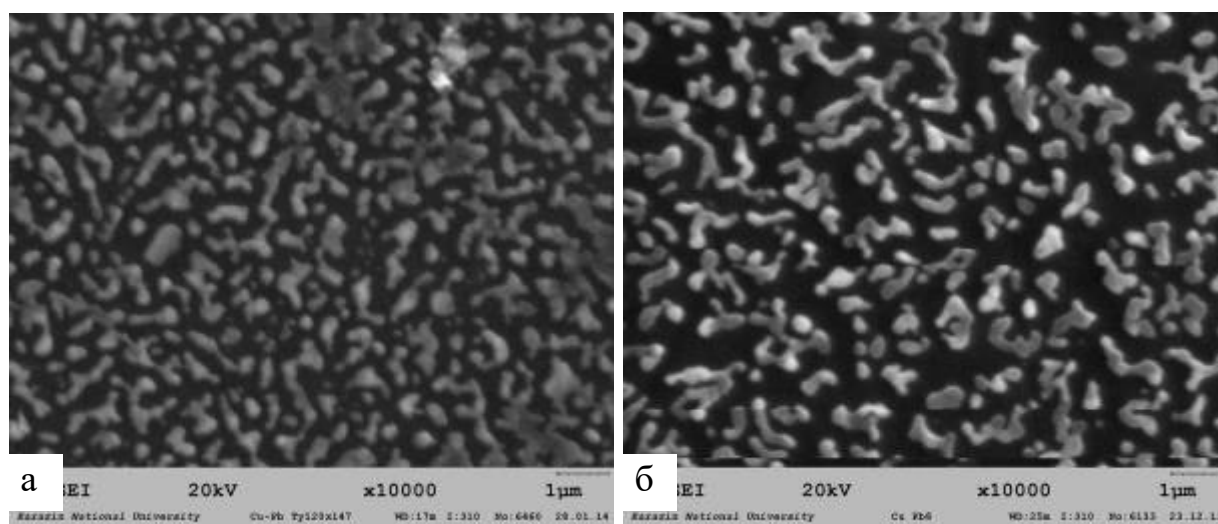


Рис.4.5. Растрові електронно-мікроскопічні зображення диспергованих плівок Cu (а) і Pb/Cu (б).

У низькотемпературній ділянці підкладки обидві плівки залишаються суцільними, але в них спостерігаються наскрізні пори, розмір яких (при постійній тривалості термічної дії) визначається температурою, до якої було здійснене нагрівання даної ділянки зразка (рис. 4.6).

Як показав аналіз отриманих електронно-мікроскопічних зображень, наявність на підкладці границі, яка спостерігається візуально та відповідає переходу від суцільної плівки до окремих острівців, ймовірно обумовлена різним характером світлорозсіювання в ділянках суцільної та острівцевої плівки. Так для суцільної плівки, головним дефектом плоскої поверхні є наскрізні пори (відносна площа яких, згідно з електронно-мікроскопічними дослідженнями вже при температурі нижче лінії термічного розпаду на 10 К не перевищує 10% площі зразка), характерне практично дзеркальне відображення, в той час як для острівцевої ділянки зразка, яка складається з окремих частинок зі складною формою поверхні, очевидно важливу роль відіграє дифузне розсіювання падаючого світла.

Розглянута вище ситуація характерна для випадку, коли плівки, які отримували конденсацією речовин на підкладки кімнатної температури, досить швидко нагрівалися до температур, які забезпечують термічне диспергування зразків. Однак, добре відомо, що плівки безпосередньо після конденсації є надзвичайно нерівноважними структурами, які містять безліч різноманітних дефектів, кількість яких може бути зменшена шляхом термічного відпалу.

Як впливає з результатів вимірювання електричного опору, детально викладених в підрозділі 3.3, нагрівання багатошарових систем на основі металів до температури приблизно до 100 – 150°C викликає різке зниження їх електроопору. Це свідчить про відпал принаймні частини нерівноважних дефектів і вдосконалення міжкристалітних інтерфейсів, ступінь досконалості яких вносить значний вклад в загальний електричний опір полікристалічних зразків. Виходячи із загальних міркувань можна очікувати, що морфологія

плівок і дефекти, присутні в них, мають істотний вплив на термічну стабільність зразків.

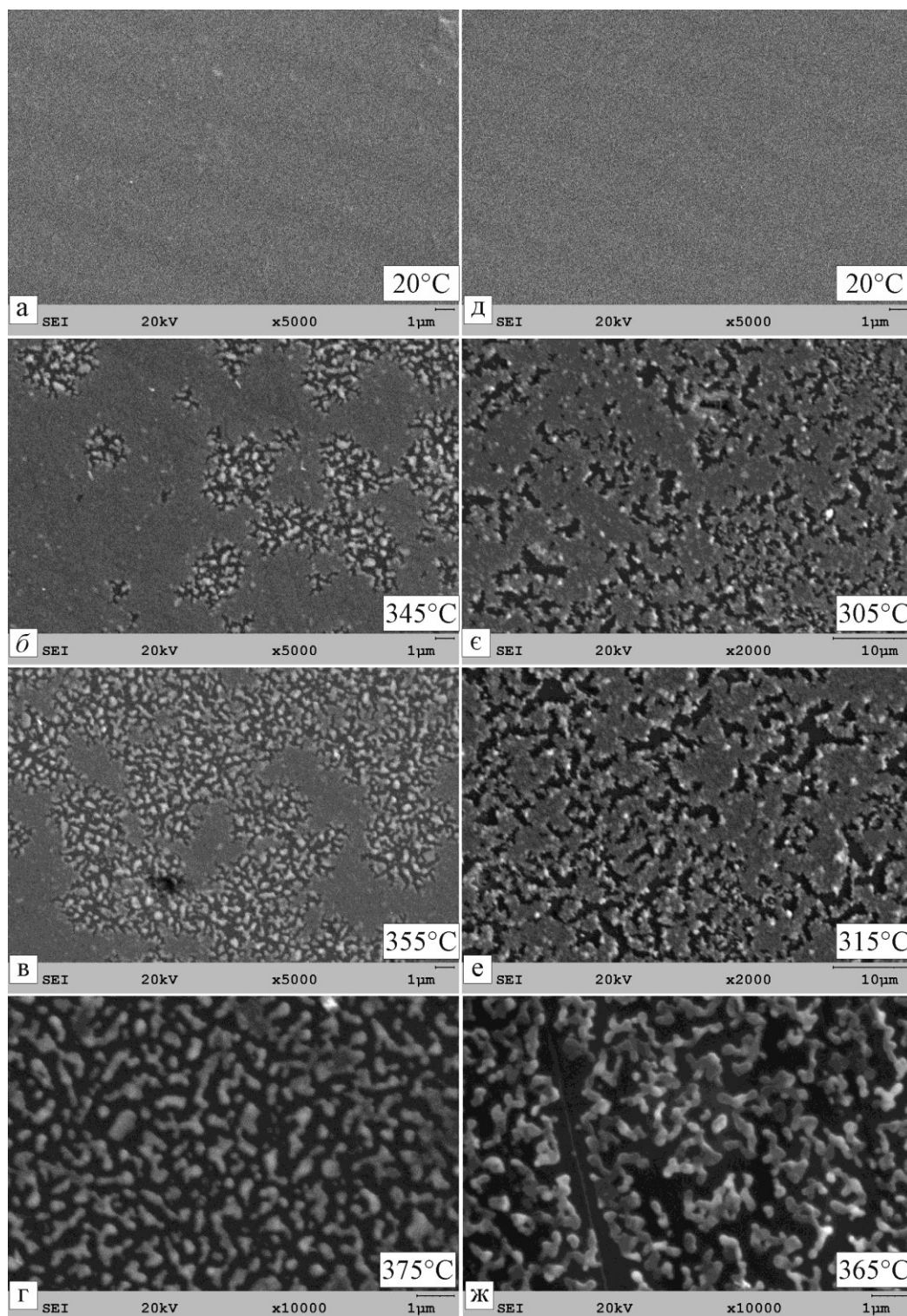


Рис. 4.6. Растрові електронно-мікроскопічні зображення суцільних плівок Cu (а – г) і Pb/Cu (д – ж), які відповідають різним температурам.

Для перевірки важливості зазначеного чинника були отримані зразки, які перед нагріванням до температури термічного диспергування протягом двох годин піддавалися відпалу при температурі в  $150^{\circ}\text{C}$ . У цьому випадку на обох сторонах підкладки візуально так само спостерігаються границі розділу. Температура зміни світлорозсіювання для плівки Pb/Cu співпадає з температурою плавлення свинцю. В той же час для плівки чистої міді зазначена область розташована при значно вищій температурі ( $485^{\circ}\text{C}$ ).

Вивчення залежності температури диспергування плівок від відносного вмісту свинцю показало, що існує порогове значення, після досягнення якого починає змінюватися температура переходу досліджуваної плівки в острівцевий стан. Так плівки Cu товщиною 50 нм, до яких було додано 30, 10 або 5 мас. % свинцю руйнуються при температурі його плавлення. Збільшення температури розпаду зразків на окремі острівці спостерігається у плівках, у яких концентрація свинцю менше 3 мас.% (Рис. 4.7).

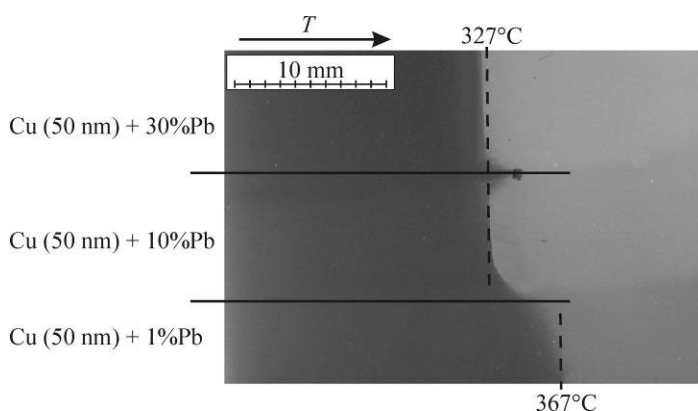


Рис. 4.7. Фотографія плівок Pb/Cu на підкладці з градієнтом температур. Вміст свинцю у масових відсотках вказаний на зображенні.

Як показали електронно-мікроскопічні дослідження отриманих зразків (рис. 4.8), ділянки, які відрізняються світлорозсіюванням, у разі відпалених плівок, так само як і для невідпалених зразків, мають різну морфологію. Тобто у високотемпературній частині плівка розпадається на окремі острівці, а в низькотемпературній вона залишається суцільною полікристалічною

(рис. 4.9). Головними дефектами у суцільній ділянці зразка є пори, поступове зростання яких очевидно і забезпечує диспергування плівок.

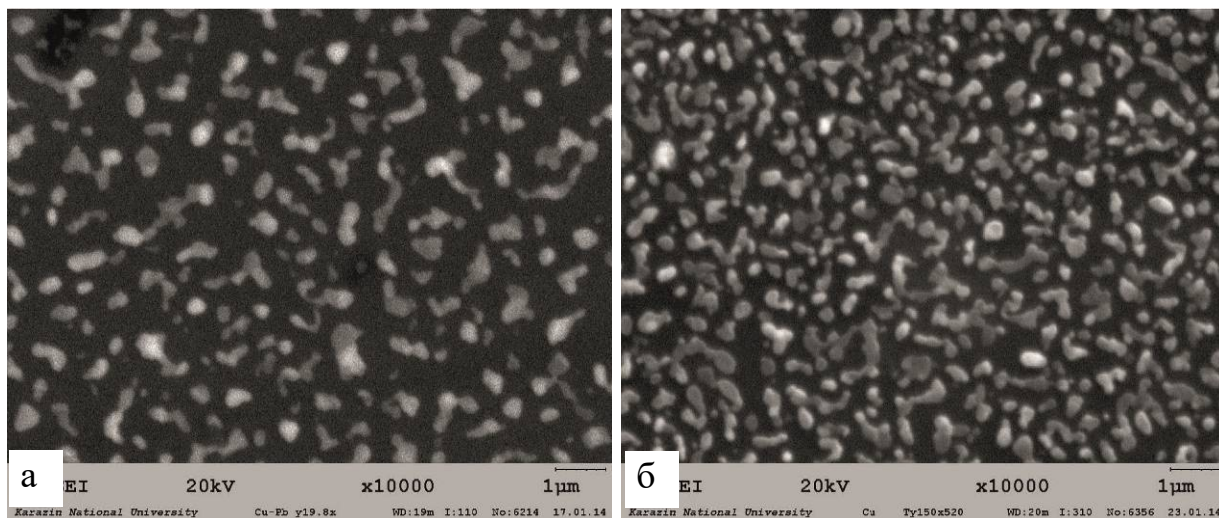


Рис.4.8 Растрові електронно-мікроскопічні зображення плівок Pb/Cu (а) та Cu (б) які перед диспергуванням відпалювали при 150°C впродовж двох годин. Зображення відповідають частинам підкладки, які під час диспергування нагрівалися до 355°C (а) і 525°C (б). Вказані температури на 25 градусів перевищують температуру розпаду суцільної плівки на окремі островці.

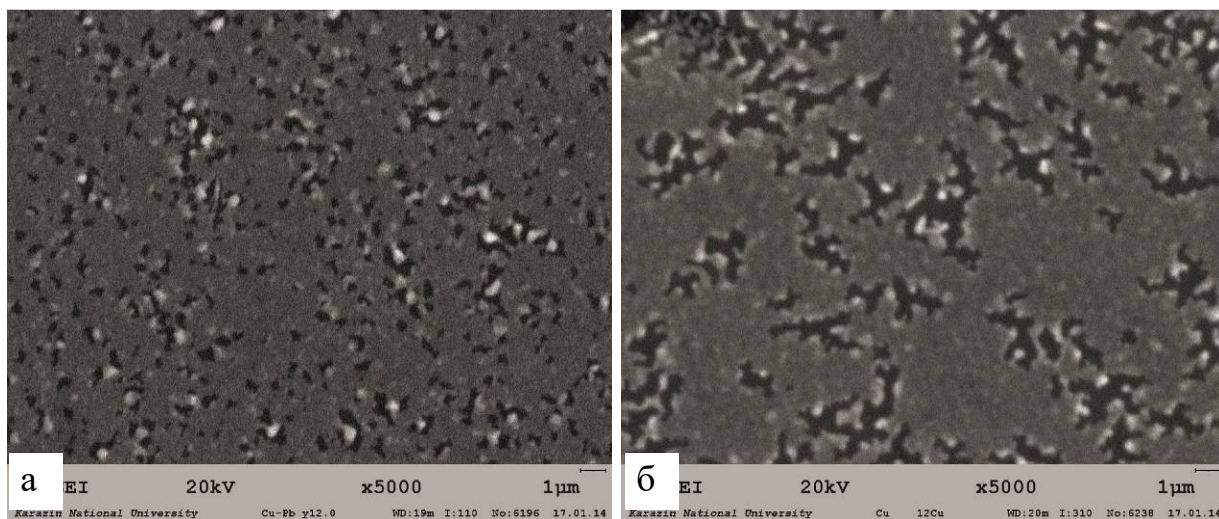


Рис. 4.9. Растрові електронно-мікроскопічні зображення попередньо відпалених суцільних плівок Pb/Cu (а) і Cu (б). Температури зразків під час диспергування складали 275°C та 450°C відповідно.

Тобто навіть таке, досить низькотемпературне, відпалювання істотно збільшує термічну стабільність плівки Cu і не впливає на температуру термічного диспергування зразків Pb/Cu. Відповідно різниця між температурами диспергування чистої мідної плівки і плівки міді з добавкою свинцю становить вже 160 K.

Виявлене досить значне зниження термічної стабільності плівок Pb/Cu, у порівнянні з плівками Cu, становить не тільки загальнонауковий, а й практичний інтерес, який, в свою чергу, має два аспекти. Так, з одного боку легкість термічного диспергування суцільних плівок дає можливість значно спростити процес створення різних електронних пристроїв, дія яких заснована на особливостях колективної взаємодії у масивах наночастинок. З іншого боку такий розпад може виявитися шкідливим у тих випадках, коли від мідної плівки потрібна висока термічна стабільність (наприклад під час створення електричних контактів в пристроях, які упродовж експлуатації піддаються нагріванню). У зв'язку з цим виглядає доцільним детальне дослідження цього процесу.

Слід зазначити, що процеси, які відбуваються в таких багатокомпонентних плівках є досить складними. Вони, очевидно, включають в себе як твердофазний розпад зразків, так і їх диспергування, стимульоване утворенням рідкої фази свинцю. Тому перед подальшим вивченням процесів, які відбуваються в плівках Pb/Cu під дією рідкої фази, виглядає доцільним вивчити твердофазний розпад вакуумних конденсатів.

#### **4.2 Температурне диспергування однокомпонентних плівок легкоплавких металів на аморфних вуглецевих підкладках**

Взагалі то кажучи, диспергування плівок, які знаходяться на погано змочуваних підкладках, є поширеним явищем, яке, зазвичай, має місце у разі нагрівання плівок до температур, близьких до температур їх плавлення. Так, добре відомо, що під час плавлення плівок легкоплавких металів на вуглецевих або оксидних підкладках відбувається утворення окремих



острівців, форма яких близька до сферичної. Крім того диспергування достатньо тонких плівок може відбуватися шляхом твердофазної дифузії.

Для вивчення дифузійного твердофазного розпаду використовували полікристалічні плівки свинцю, олова та індію, товщиною 200 – 2000 нм, конденсовані на вуглецевих підкладках. Обраний як підкладка аморфний вуглець погано змочується розплавами досліджуваних металів та не утворює, за температур здійснення дослідження, з ними хімічних сполук. Завдяки наявності підшару аморфного вуглецю істотно знижується взаємодія металевої плівки з матеріалом підкладки, а досліджувані зразки до певної міри можуть розглядатися як вільні. Такий вибір об'єктів дослідження обумовлений в першу чергу методичними міркуваннями, зокрема невисокою температурою плавлення обраних металів. Це дає можливість проводити вивчення розпаду досить товстих плівок (коли можна практично не враховувати можливі розмірні ефекти температури плавлення), без технологічних складнощів, обумовлених необхідністю високотемпературного нагрівання більш тугоплавких зразків.

Плівки для досліджень отримували методом зразків змінного стану, який описаний в розділі 2 дисертаційної роботи. Тут необхідно лише відзначити, що в якості підкладкотримачів, на які конденсували вуглецеві підкладки і досліджувані металеві плівки, використовувалися скляні пластинки розміром 150×50×2 мм. До одного краю пластинки був притиснутий нагрівач, виготовлений з танталової фольги. За його допомогою після завершення конденсації один кінець підкладкотримача нагрівався до заданої температури. Це забезпечувало створення уздовж підкладки градієнта температур близько 10 К/мм. Отримані зразки, після закінчення термічного впливу, охолоджували в вакуумі до кімнатної температури, діставали з вакуумної установки і потім досліджували у растровому електронному мікроскопі Jeol JSM-840.

Виконані електронно-мікроскопічні дослідження, показали, що досліджувані плівки, як і інші зразки, отримані з використанням схожої



методики [26, 37, 135], в різних частинах підкладки відрізняються морфологією. В частині зразка, температура нагрівання якої забезпечує плавлення досліджуваного металу, спостерігається картина, характерна для рідких зразків на незмочуваних підкладках. На знімках, отриманих від цих частин зразка, спостерігається велика кількість частинок, форма яких близька до сферичної (рис. 4.10). Растрові електронно-мікроскопічні знімки, отримані під гострим кутом до підкладки, підтверджують, що вказані частинки являють собою практично правильний сферичний сегмент.

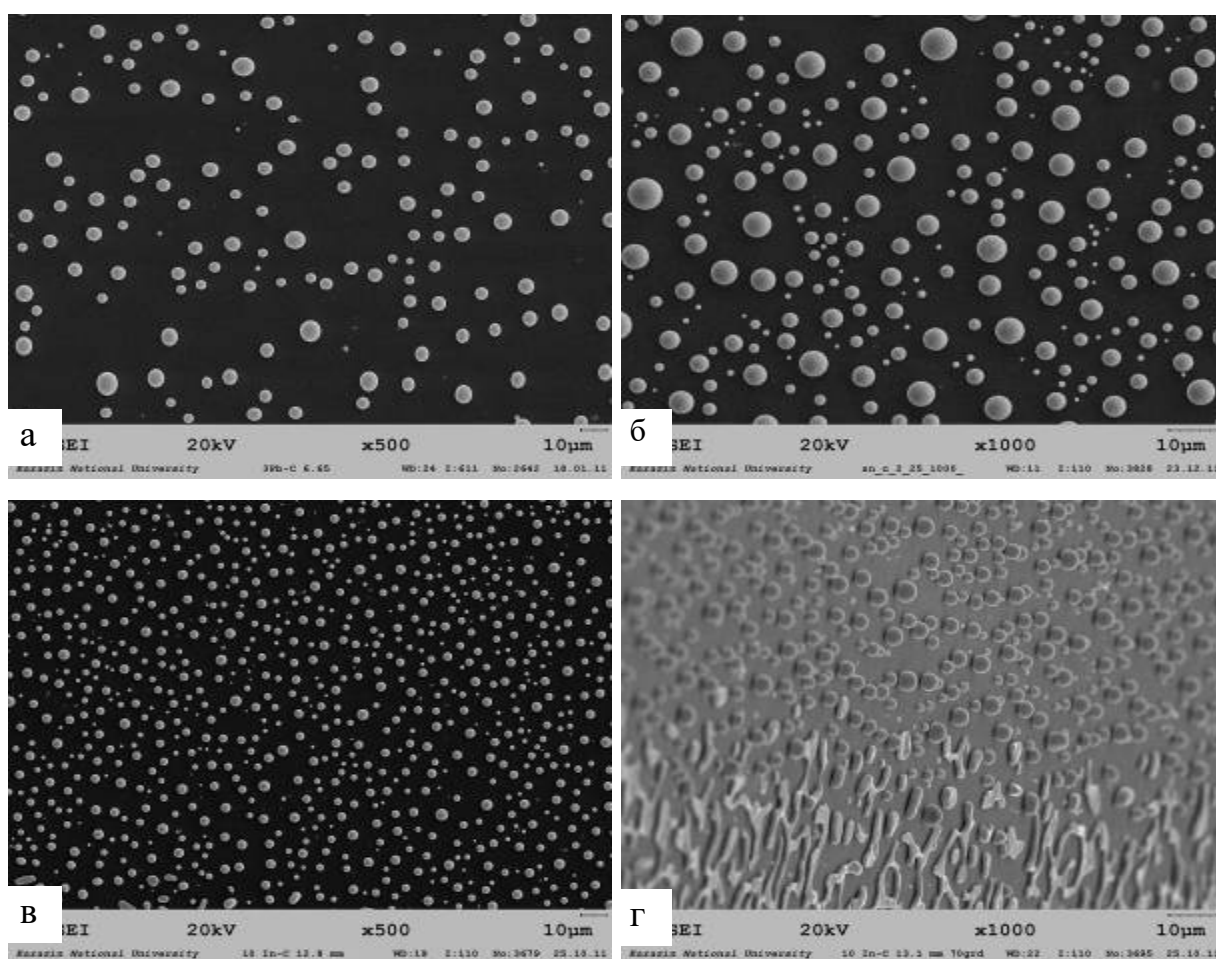


Рис. 4.10. Растрові електронно-мікроскопічні зображення плівок Pb (а), Sn (б), In (в) на аморфній вуглецевій підкладці. Знімки відповідають температурі, яка перевищує температуру плавлення відповідного металу. Знімок індію (г) зроблений під гострим кутом до підкладки демонструє сферичну форму частинок.

При температурах, нижчих за температуру плавлення обраного для дослідження легкоплавкого металу, плівка залишалася суцільною полікристалічною. Полікристалічний характер зразка підтверджується рентгеноструктурними дослідженнями плівок. Параметри кристалічної ґратки компонентів досліджуваних плівок відповідають табличним значенням. Також необхідно відзначити, що в деяких випадках процеси термічного травлення, які відбуваються під час нагрівання зразків, візуалізують границі кристалітів. Це дозволяє спостерігати на растрових електронно-мікрокопічних зображеннях границі кристалітів, що дає можливість отримувати інформацію про кристалічну будову зразків. Це має важливе значення для вивчення деяких досить цікавих явищ, зокрема внутрішнього розмірного ефекту [135, 136]. Згідно з результатами наукових праць [135, 136] внутрішній розмірний ефект, що полягає у розмитті межі температури плавлення полікристалічних плівок, обумовлений наявністю саме міжзеренних границь та пов'язаною з ними надлишковою енергією.

Відзначимо, що оскільки температури плавлення індію, олова і свинцю складають 429,3 К, 505 К і 600,6 К, відповідно, а конденсація виконувалася на підкладку, яка має кімнатну температуру (293 К), для досліджуваних плівок, згідно з [147], є характерною крупнокристалічна та стовбчаста структура. Такі плівки очевидно є монокристалічними по товщині.

Також в даній області спостерігаються наскрізні пори, вивчення температурної залежності площі яких може бути використано для оцінки дифузійних параметрів у вакуумних конденсатах. З електронно-мікроскопічних знімків (рис. 4.11) можна побачити, що при переході до ділянок, які відповідають меншим температурам відпалу, закономірно спостерігаються пори менших розмірів. Кількісне вивчення отриманих електронно-мікроскопічних зображень здійснювалося з використанням спеціально розробленого програмного забезпечення, яке дає можливість визначати коефіцієнт заповнення плівки підкладкою, площу пор а також довжину границь кристалітів.

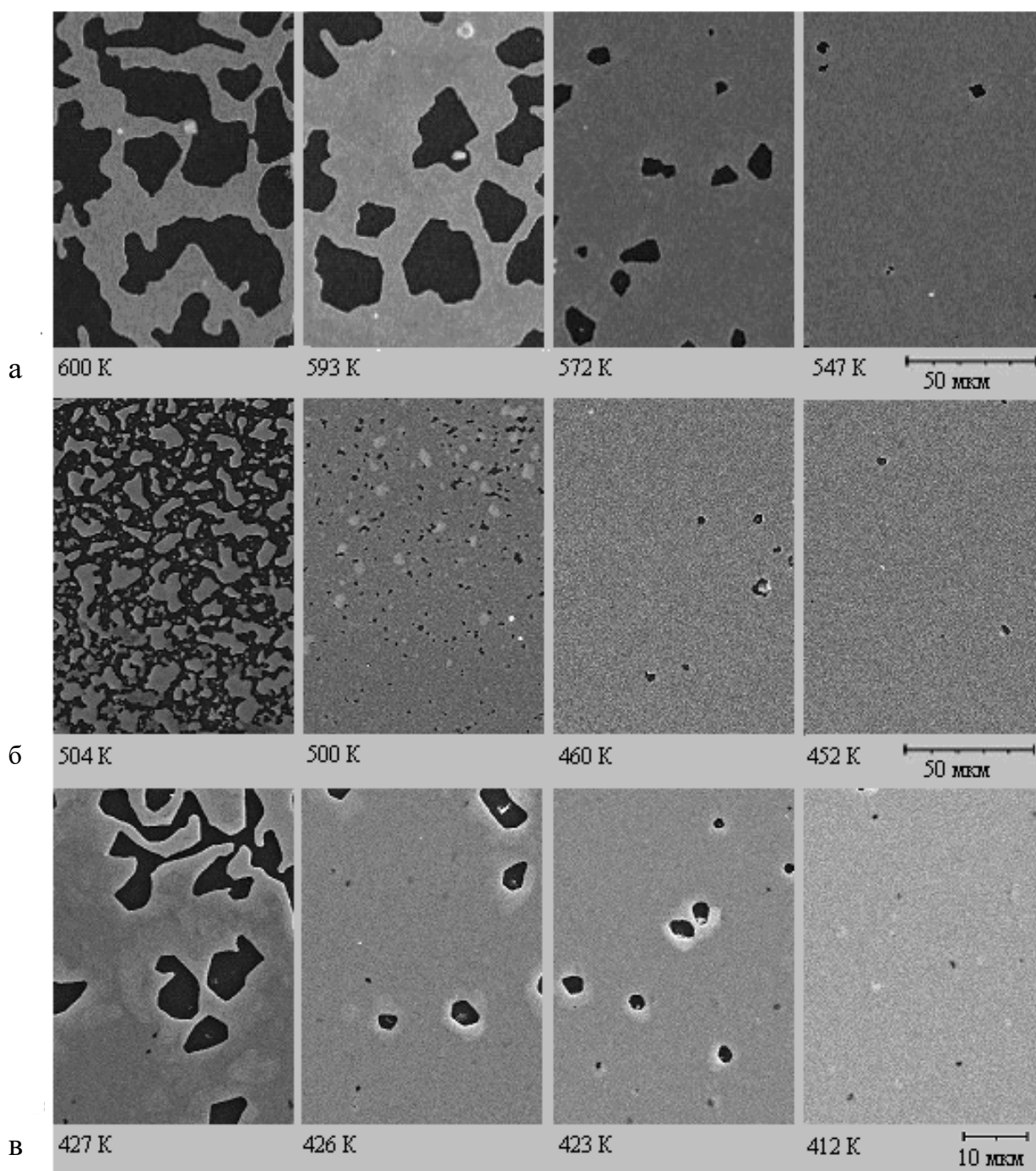


Рис. 4.11. Растрові електронно-мікроскопічні зображення плівок Pb (а), Sn (б) і In (в), які знаходяться на аморфній вуглецевій підкладці. Зображення відповідають зразкам, які були відпалені за різних температур (вказані на зображенні).

Отримані таким чином результати визначення середньої площі пор і ступеня заповнення підкладки плівкою в залежності від температури, до якої було нагріто досліджувану ділянку плівки, наведені на рис. 4.12.

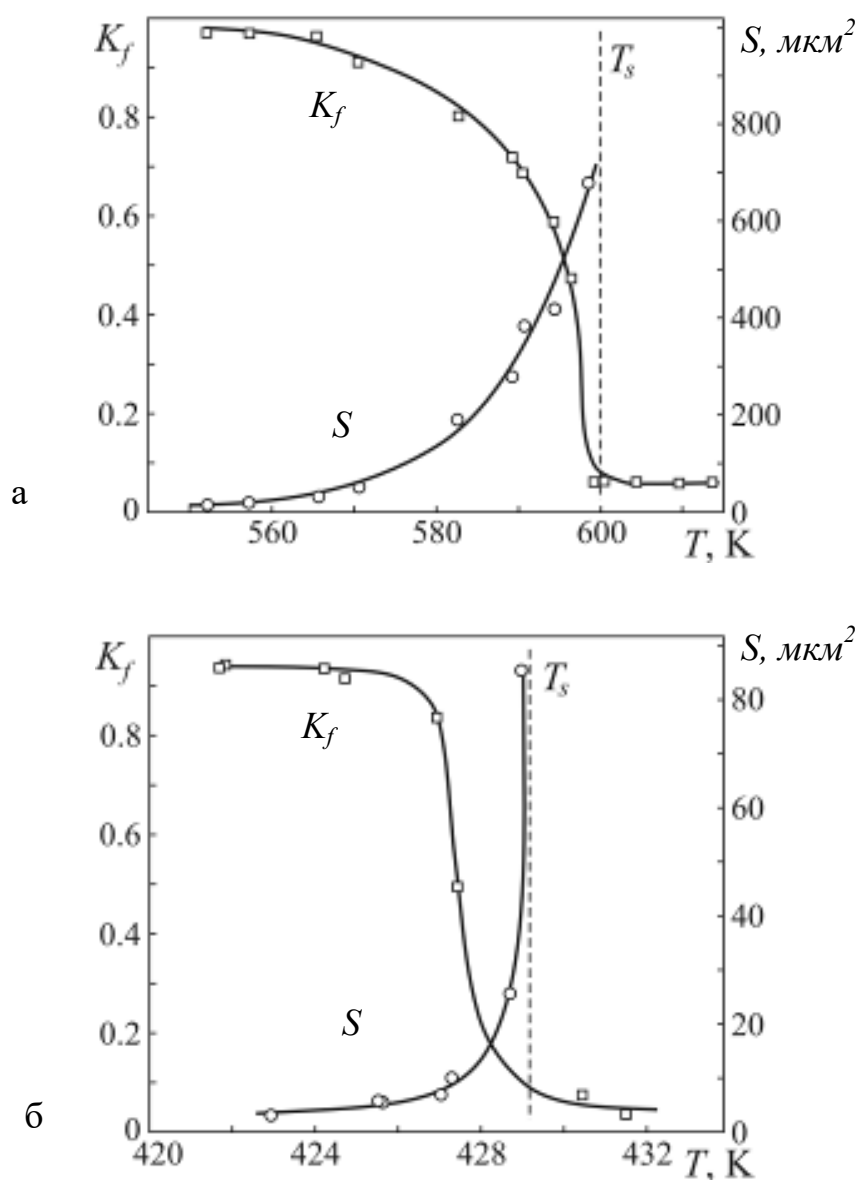


Рис. 4.12. Залежність коефіцієнта заповнення і середнього розміру пор для плівок свинцю (а) і олова (б) від температури.

Як бачимо, (рис. 4.12), зі збільшенням температури коефіцієнт заповнення підкладки плівкою спочатку слабо зменшується (це свідчить про відповідне зростання загальної площі наскрізних пор в зразку), потім спостерігається його швидкий спад, який свідчить про розпад плівок на окремі острівці. Після плавлення і завершення диспергування зразків коефіцієнт заповнення припиняє залежати від температури. Зокрема, ступінь заповнення підкладки плівкою для повністю розплавлених зразків свинцю і

індію становить приблизно 6%, а олова – 12%. При цьому середній розмір пор зростає з температурою за законом, який близький до експоненціального.

Використовуючи результати, наведені у монографії [148] можна отримати, що кінетика росту пор у плівках металів визначається поверхневою самодифузією і описується виразом [137]:

$$\ln(R) = \ln \frac{2D_0 \frac{\mu\sigma}{L} e^{\frac{E_a}{kT}} t\Omega}{h^2 kT} = \frac{E_a}{kT} + \ln \frac{2D_0 \frac{\mu\sigma}{L} t\Omega}{h^2 kT}, \quad (4.1)$$

де  $R$  – радіус пори,  $D_0$  – коефіцієнт поверхневої самодифузії,  $L$  – середній характерний розмір кристалітів, що оточують пору,  $t$  – час відпалу,  $\sigma$  – питома поверхнева енергія,  $\Omega$  – атомний об'єм,  $\mu$  – ширина граничного шару,  $E_a$  – енергія активації поверхневої самодифузії,  $k$  – стала Больцмана,  $T$  – абсолютна температура,  $h$  – товщина плівки.

Другий член у правій частині рівняння 4.1 слабо залежить від температури. Оскільки наскрізні пори спостерігаються у досить невеликому температурному інтервалі (не більше 20 К), під час оцінки енергії активації температурною залежністю другого члена рівняння 4.1 можна знехтувати. Для цього перетворимо рівняння 4.1 до такого виду

$$\ln(R) = \frac{E_a}{kT} + \ln \frac{2D_0 \frac{\mu\sigma}{L} t\Omega}{h^2 k} + \ln \frac{1}{T}. \quad (4.2)$$

Таким чином, зміна середнього розміру пор при переході від області з температурою  $T_1$  до області з температурою  $T_2$  буде визначатися виразом:

$$\ln\left(\frac{R_1}{R_2}\right) = \frac{E_a}{k} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.3)$$

Підставивши в (4.3) величину температурного інтервалу, в якому виконувалося дослідження наскрізної пористості, ми отримаємо, що зміна першого члена перевищує зміну другого в 20 разів [137]. Таким чином, можна вважати, що цілком допустимо знехтувати температурною залежністю

другого члена рівняння (4.1) і вважати його постійним. Тоді енергія активації поверхневої самодифузії може бути визначена з виразу:

$$E_a = \alpha k, \quad (4.4)$$

де  $\alpha$  - тангенс кута нахилу графіка Арреніуса (рис. 4.13).

Залежність середнього розміру пор від температури у координатах " $\ln(R) - 1/T$ " добре екстраполюється лінійною залежністю (рис. 4.13). Це дає можливість, використовуючи 4.4, визначити значення енергії активації процесів пороутворення в вакуумних конденсатах. Зазначені величини виявилися рівними 1,2, 1,6 і 1,7 еВ для свинцю, олова та індію відповідно. Згідно з [148] вони відповідають енергії активації самодифузії в цих плівках

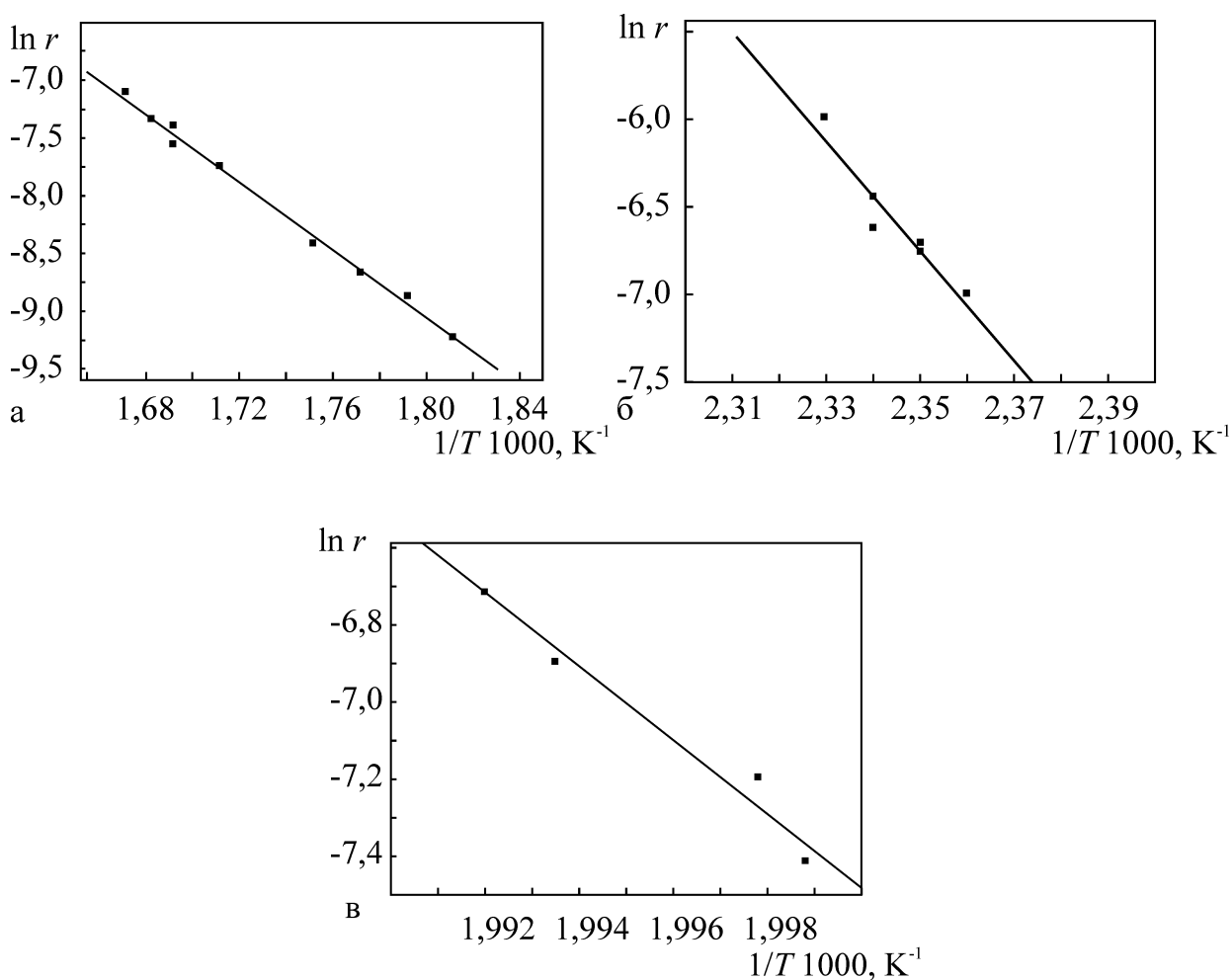


Рис. 4.13. Залежність логарифма середнього розміру пори  $r$  (у метрах) від зворотної температури в плівках свинцю (а), індію (б) та олова (в).

У літературі зустрічаються такі значення енергії активації об'ємної самодифузії: 1,11 еВ, 1,07 еВ і 0,6 еВ для свинцю, олова і індію відповідно. З урахуванням зростання енергії активації самодифузії при наближенні до температури плавлення металу [149], та враховуючи, що зазвичай енергія активації поверхневої самодифузії більше енергії активації самодифузії об'ємної на 20 – 50%, отримані значення не суперечать значенням, характерним для досліджуваних металів.

Відзначимо, що збільшення загальної площі наскрізних пор в плівках, що власне і визначає температурні границі збереження суцільності зразків, може відбуватися не тільки завдяки зростанню середньої площі існуючих пор, але і шляхом появи нових. Однак проведені в роботі дослідження залежності кількості пор, які припадають на одиницю площі плівки (далі густота) від температури показали, що незважаючи на збільшення середнього розміру пор з температурою, збільшення їхньої густоти з ростом температури не відбувається. Разом з тим відповідно до [92, 146, 150] розпад плівок на окремі острівці спрощується зі зменшенням їхньої товщини. Про це свідчить зростання густоти пор у плівках меншої товщини (рис. 4.15 (а)). На схоже явище звертають увагу автори праці [135] в якій зазначається, що розпад плівок, обумовлений внутрішнім розмірним ефектом при зменшенні товщини зразків стає погано помітним на тлі дифузійного розпаду, який супроводжується зростанням наскрізних пор в зразку. Така поведінка узгоджується з моделлю, запропонованою авторами праць [151, 152, 153], згідно з якою для досить товстих плівок густота пор змінюється з товщиною за законом  $\approx h^2 e^{-Bh}$  (де  $B$  – стала).

Тобто зміна товщини плівки має суттєво позначитися на температурі термічного диспергування зразків. Так, досить тонкі плівки можуть розпадатися на окремі острівці за температури значно нижче температури плавлення. Як впливає з результатів попереднього розділу, температура розпаду однокомпонентних плівок міді товщиною 90 нм виявляється майже

на 500 К, а 30 нм практично на 800 К нижче температури їх плавлення (рис. 4.3).

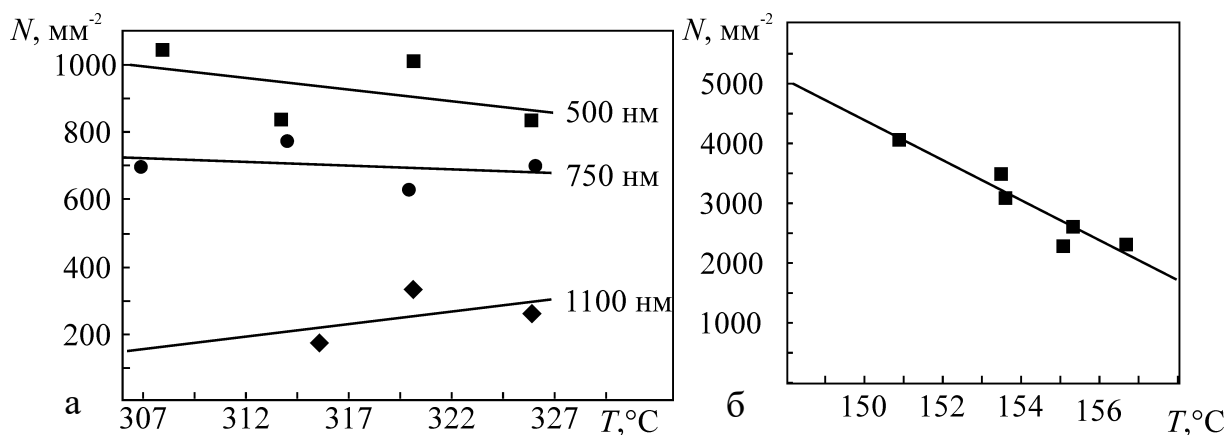


Рис. 4.15. Залежність густоти наскрізних пор від температури для плівок свинцю (а) та індію (б). Товщини плівок свинцю вказані на графіку.

Відсутність збільшення густоти пор при підвищенні температури (рис. 4.15) на наш погляд можна розглядати як свідчення того, що пори, які спостерігаються в плівках завдяки проведенню електронно-мікроскопічних досліджень, не утворюються безпосередньо під час нагрівання і відпалювання зразків, а виникають в них ще в процесі конденсації [154, 155]. Кількість зародкових пор зростає зі зменшенням товщини. Це узгоджується з результатами наукових праць [156, 157, 158], авторами яких проведено дослідження утворення пористості в конденсованих плівках.

Як було сказано вище, процеси термічного травлення границь зерен у плівках свинцю і олова зробили можливим спостереження границь окремих кристалітів і відповідне визначення їхнього розміру та густоти (тобто їх кількості на одиницю площі растрових електронно-мікроскопічних знімків). У наших експериментах середні значення густоти кристалітів в досліджених плівках свинцю лежать в інтервалі  $(5 - 8) \cdot 10^4$  мм<sup>-2</sup>. Середнє значення відношення густоти пор до густоти кристалітів для цих зразків становить близько 0,015, тобто зародки пор виникають лише у 1,5% кристалітів.



Зародкові пори, що утворилися у процесі конденсації, під час термічної обробки лише збільшуються в розмірах.

Зародкові пори утворюються в місцях зосередження механічних напружень, з якими пов'язана надлишкова енергія. Зазвичай такими місцями є стики зерен, які можна спостерігати на растрових електронно-мікроскопічних знімках (рис. 4.16). Виникнення стиків більшої кількості зерен є малоймовірним.

З очевидних геометричних міркувань випливає, що число потрійних стиків в разі монокристалічних за товщиною плівок, які складаються з гексагонально упакованих в площині кристалітів, у два рази перевищує число зерен. Таким чином, пори в досліджених плівках Pb/C виникають лише приблизно на 0,75% потрійних стиках. Це, мабуть, пов'язано з тим, що згідно з [148] зародками пор можуть бути тільки потрійні стики, які утворені зернами, що мають високий ступінь взаємного розорієнтування, і пов'язану з ним значну надлишкову енергію.

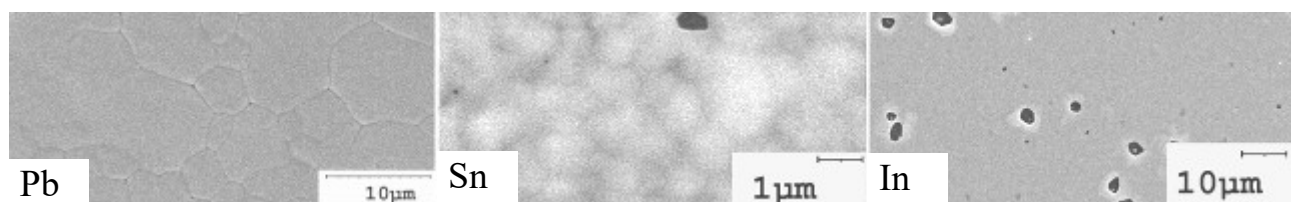


Рис. 4.16. Растрові електронно-мікроскопічні знімки плівок легкоплавких металів на вуглецевій підкладці, які показують місця вірогідної появи наскрізних пор.

Відзначимо, що незважаючи на значне зростання площі пор під час збільшення температури відпалу плівок об'єднання пор не спостерігається практично до температури диспергування плівок. Низька ступінь об'єднання пор при температурах підкладки, близьких до температури плавлення масивних зразків, свідчить про збіднення міжпорового простору вакансіями, концентрація яких власне і визначає значним чином динаміку росту пор.

Добрими стоками для вакансій є зростаючі пори, збільшення розміру яких значною мірою і обумовлюється вакансіями, в результаті чого істотно сповільнюється об'єднання пор, а їхні границі набувають неправильної ламаної форми (рис. 4.12). Крім того, їхні краї дещо округляються. Це також добре видно на рис., 4.17 на якому ділянки плівки, які відповідають предплавильним температурам, знято під кутом  $60^\circ$ . Певне округлення поверхонь, що обмежують пори, можна розглядати як вказівку на істотну активацію дифузійних процесів при температурах, близьких до температур плавлення. В результаті цього поведінка атомів, які знаходяться в поверхневих шарах плівки, набуває рис, характерних для рідин.

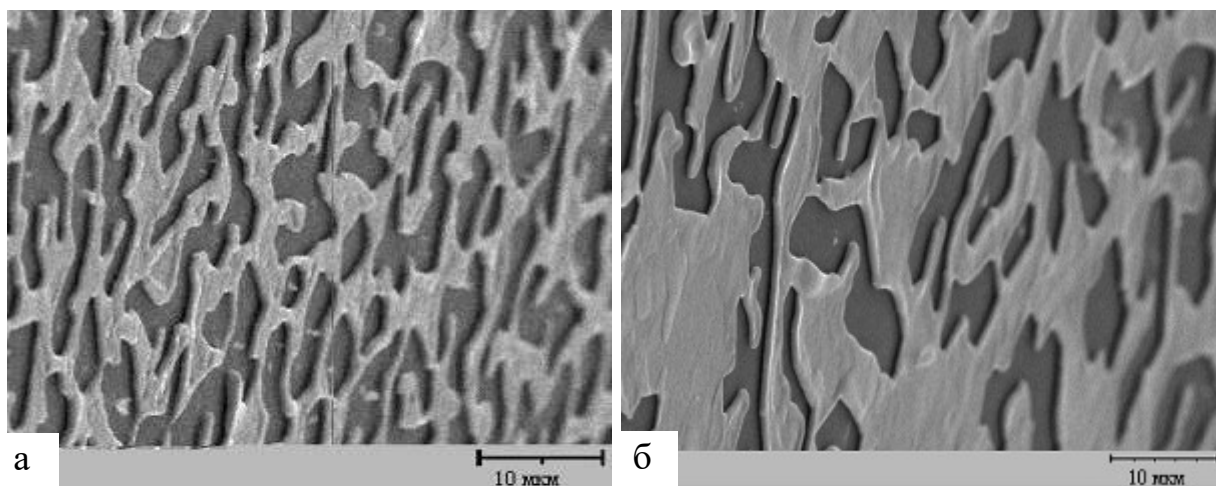


Рис. 4.17. Електронно-мікроскопічні знімки плівок In (а) і Pb (б). Кут зйомки –  $60^\circ$

Таким чином, результати, наведені у цьому підрозділі, свідчать про те, що термічне диспергування суцільних полікристалічних плівок може відбуватися шляхом твердофазної дифузії при температурах які нижче температури їх плавлення. Температура диспергування зразків, які знаходяться на слабовзаємодіючих підкладках, визначається товщиною зразка. Зазначимо, що термічний розпад відбувається шляхом поступового зростання пор, які формуються переважно в місцях потрійних стиків зерен, що утворені кристалітами полікристалічних зразків.

### 4.3 Дифузійні процеси в плівках Cu і Pb/Cu

**4.3.1 Енергія активації відпалу мідних плівок.** Шляхом дослідження залежності електричного опору від температури в плівках на основі міді було встановлено, що в першому циклі нагрівання від температури отримання (20°C) до приблизно 100 – 150°C електричний опір мідних плівок знижується майже на порядок (рис. 4.18). Методами *in situ* електронографії встановлено, що як у чистих плівках міді, так і у бінарних системах на її основі, шари Cu безпосередньо після отримання є надзвичайно дефектними. Про це свідчить розмиття дифракційних ліній. Однак після нагрівання зразків до температури приблизно 150°C ширина дифракційних ліній зменшується. Це однозначно свідчить про вдосконалення структури вакуумних конденсатів.

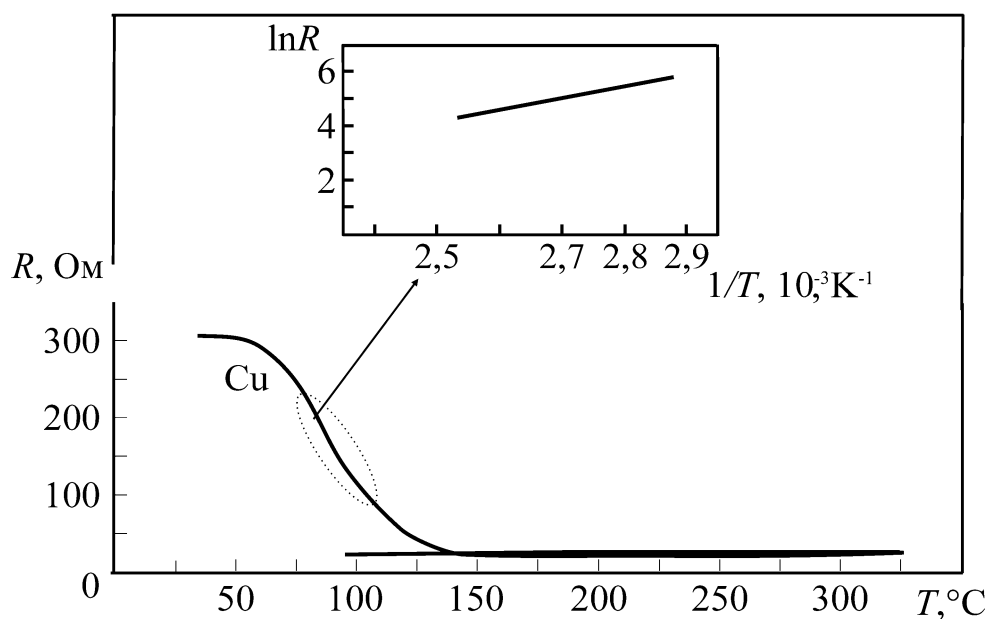


Рис. 4.18. Залежність електричного опору мідних плівок від температури в першому циклі нагрівання. На врізці графік Арреніуса, який відповідає різкому зниженню електричного опору зразка в першому циклі нагрівання.

Відповідно до наукової праці [66], дослідження температурної залежності електричного опору дає можливість оцінити енергію активації дифузійних процесів. Для цього, згідно з [66] необхідно перебудувати

ділянку різкого зниження електричного опору у координатах  $\ln R - 1/T$  (рис. 4.18 врізка), після чого, вибравши на графіку лінійну ділянку і використовуючи вираз:

$$E_a = \frac{\ln(\Delta R / R)}{1/kT} \quad (4.5)$$

за тангенсом кута нахилу прямої, якою апроксимується термічна залежність електричного опору, можна визначити енергію активації дифузійних процесів, які викликають зниження електричного опору [159]. Отримана величина дорівнює 0,35 еВ, що істотно нижче значень, характерних для об'ємної дифузії. Ця величина швидше відповідає типовим значенням енергії активації міграції вакансій.

Порівняння електронно-мікроскопічних зображень (рис. 4.19), отриманих від відпалених і невідпалених зразків показало, що морфологія плівок відрізняється. Зокрема, в зразках, в яких мідь конденсувалася на підкладку кімнатної температури і які у подальшому не піддавалися відпалу, є дві кристалічні фракції. Перша, найбільш численна, представлена великою кількістю частинок із середнім характерним розміром 30 нм. Друга – окремими кристалітами, середній розмір яких складає 180 нм. Зразки, які пройшли відпалювання складаються виключно з досить великих кристалітів з середнім розміром 250 нм, а дрібнодисперсної фази, яка присутня у невідпалених зразках, не спостерігається.

Крім того, варто відзначити, що короткочасне нагрівання до 200°C, протягом декількох хвилин (це відповідає часу, який плівки перебувають у нагрітому стані під час дослідження температурної залежності електричного опору, або у процесі диспергування), практично не викликає зміни морфології плівок, а збільшення середнього розміру кристалітів не перевищує 10–20%. Відповідно процеси, які забезпечують незворотне зниження електричного опору зразків під час першого нагрівання (яке триває

одну – дві хвилини), не супроводжуються значними змінами в морфології плівок.

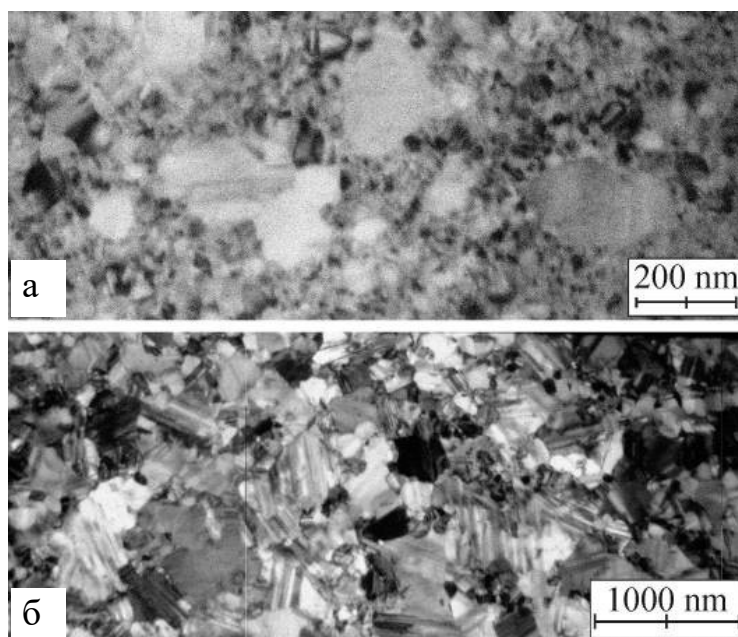


Рис. 4.19. Електронно-мікроскопічні зображення плівок Si до (а) і після (б) двогодинного відпалу при температурі 150°C.

Оскільки значний внесок в електричний опір полікристалічних плівок вносять границі зерен [160, 161], імовірно падіння електроопору під час першого нагрівання обумовлене процесами, які відбуваються саме на цих дефектах полікристалічних плівок. Відзначимо, що отримане значення енергії активації дифузії характерне для вакансійних процесів (так, отримані значення відповідають енергіям, типовим для активації руху вакансій у нанозразках [26]), які особливо активно протікають у приповерхневому шарі кристалічних зерен. Мабуть, саме ці процеси забезпечують вдосконалення структури контактних границь і відповідне зниження електричного опору полікристалічних плівок.

Зрозуміло, що термічний розпад плівок на окремі острівці і відповідне порушення їхньої так званої електричної суцільності може відбуватися шляхом поступового зростання пор, які, як впливає з результатів, викладених в попередньому розділі, утворюються в плівці ще на етапі її

конденсації [137, 138, 139, 140, 143]. З ростом температури відбувається збільшення загальної площі пор (тобто зменшення коефіцієнта заповнення підкладки плівкою), що врешті-решт зумовлює об'єднання пор та розпад плівки на окремі островці.

Як випливає з [137, 138, 139, 140, 143] і попереднього розділу, пори, які спостерігаються в полікристалічних плівках, утворюються переважно в місцях потрійних стиків міжзеренних границь. Ще один механізм розпаду досить товстих полікристалічних плівок може бути обумовлений внутрішнім розмірним ефектом, який полягає в тому, що полікристалічні плівки, які складаються з кристалітів різних розмірів, плавляться в деякому інтервалі температур [135]. Нижня границя цього інтервалу може спостерігатися за температур, які дещо нижчі за рівноважну температуру плавлення даного матеріалу.

Можна показати, що обидва механізми розпаду суцільних плівок більш активно протікають у дрібнодисперсних зразках. Так, згідно з даними багатьох дослідників, зменшення характерного розміру зразка інтенсифікує дифузійні процеси, які протікають у ньому. Саме ці процеси власне і відповідають за зростання пор [137, 138, 139, 140, 143]. Величина внутрішнього розмірного ефекту, згідно [135], також зростає зі зменшенням структурних елементів досліджуваних структур.

Під час відпаювання плівок збільшується розмір кристалітів і відповідно зменшується їх кількість на одиницю площі (далі – густота). Отже, зменшується і число потрійних стиків, на яких переважно і виникають наскрізні пори [137, 138, 139, 140, 143]. Також у процесі рекристалізації, разом зі зменшенням густоти кристалітів в плівці знижується сумарна площа міжзеренних границь і пов'язана з нею надлишкова енергія. Зазначимо, що саме наявність цієї енергії визначає можливість плавлення окремих кристалітів нижче рівноважної температури плавлення. Внаслідок цих чинників відпалені плівки виявляють більшу термічну стабільність у порівнянні з невідпаленими зразками.

Відзначимо, що оцінка, яка виконана відповідно до результатів наукової праці [135], показує, що зниження температури плавлення кристалітів, з яких складається дрібнодисперсна фракція в невідпалених плівках Cu, не перевищує 25 К. Тому найбільш ймовірний механізм розпаду досліджуваних плівок міді на ізольовані островці полягає в поступовому зростанні і подальшому об'єднання наскрізних пор.

Растрові електронно-мікроскопічні дослідження плівок Cu (перед дослідженням зразки витримували при температурі, яка на 20 К перевищує відповідну температуру диспергування) показали, що середні розміри островців, на які розпадаються зразки Cu у відпалених та невідпалених зразках, приблизно рівні між собою і складають, для плівок товщиною 50 нм, близько 0,4 мкм.

**4.3.2 Енергія активації процесів пороутворення в плівках Cu і Pb/Cu.** Нагадаємо, що згідно з результатами, викладеними в підпункті 4.3.1, розпад плівок міді на островці здійснюється шляхом поступового зростання пор, тобто відбувається в твердому стані. Методика, апробована в підрозділі 4.2 для плівок легкоплавких металів, показала, що дослідження наскрізної пористості в плівках, які відпалюються на підкладці з градієнтом температур, дає можливість отримати інформацію про енергію активації поверхневої самодифузії в цих системах. У цьому підпункті наведені результати дослідження енергії активації самодифузії в плівках Cu і Pb/Cu, отримані завдяки використанню саме цієї методики.

Для визначення енергії активації поверхневої дифузії були побудовані залежності середньої площі наскрізних пор у зразках Cu і Pb/Cu (рис. 4.20). Зазначені залежності мають експоненційний характер, що дає можливість використовувати методику, викладену у підрозділі 4.2.

Визначена, таким чином, енергія активації поверхневої самодифузії як у випадку відпалених, так і невідпалених плівок міді становить близько 1,6 еВ. Отримана величина істотно нижче значення об'ємної дифузії, характерної для міді в масивному стані. Це вказує на збільшення коефіцієнта самодифузії в

досліджених плітках міді в порівнянні з масивними зразками приблизно на 6 порядків.

Незважаючи на те, що використаний в роботі відпал не викликає зміну енергії активації пороутворення, попереднє відпалювання значно змінює густоту пор, яка зменшується від  $0,6 \text{ мкм}^{-2}$  для невідпалених, до  $0,2 \text{ мкм}^{-2}$  для пліток, відпалених при  $150^\circ\text{C}$  протягом двох годин.

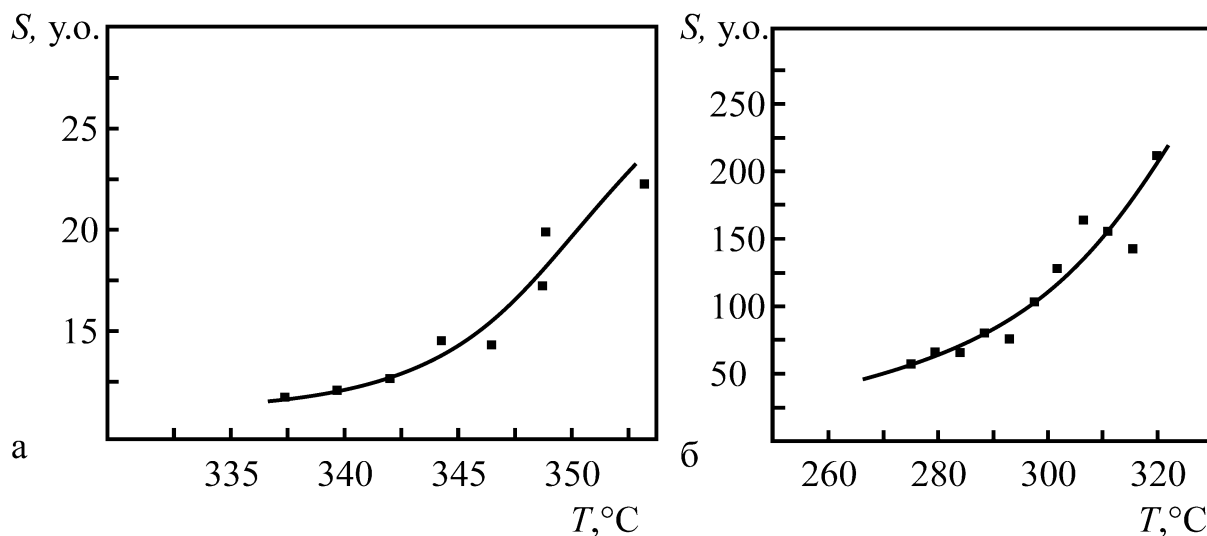


Рис. 4.20. Температурна залежність середньої площі наскрізних пор в плівках Cu (а) та Pb/Cu (б). Площа пор наведена у довільних одиницях.

Що ж стосується впливу свинцю, то в процесі дослідження було встановлено, що енергія активації самодифузії в плівках Pb/Cu значно зменшується і складає лише 0,2 еВ. Так само як і у випадку пліток Cu попереднє відпалювання не впливає на величину енергії активації. Однак, густота пор у випадку відпаленої і невідпаленої плівки становить вже 1,1 і  $3,2 \text{ мкм}^{-2}$  відповідно, тобто вона так само, як і для пліток чистої міді, відрізняється приблизно в три рази.

Триразове зменшення густоти пор у відпалених зразках очевидно обумовлене об'єднанням кристалітів, яке відбувається під час відпалювання. Необхідно нагадати, що як зазначалося в підрозділі 4.2 для частинок з гексагональною упаковкою, число потрійних стиків лінійно пов'язане з



числом кристалітів. Згідно з електронно-мікроскопічними дослідженнями після відпалювання площа кристалітів у зразках збільшується приблизно в 70 раз. Це, вочевидь, має привести до точно такого ж зниження густоти кристалітів і отже кількості потрібних стиків. У той же час, згідно з електронно-мікроскопічними дослідженнями, густота пор зменшується лише в три рази. Це дає підстави припустити, що у процесі відпалювання зникають в першу чергу низькоенергетичні границі, виникнення пор на яких малоймовірно. Релаксація більш високоенергетичних границь, які переважно і стають місцями виникнення пор, відбувається значно менш ефективно.

Крім електронно-мікроскопічного вивчення наскрізної пористості, енергію активації процесів термічного диспергування суцільної плівки також можна оцінити а температурною залежністю її електричного опору (рис. 4.21). Така можливість обумовлена тим, що збільшення загальної площі пор в зразках має привести до збільшення їхнього електричного опору.

Значення, отримане з графіків Арреніуса, побудованих за даними вивчення температурної залежності електричного опору плівок міді, становить приблизно 3 еВ. Це майже вдвічі перевищує величину, яка була визначена, виходячи з температурної залежності розміру пор (рис. 4.20).

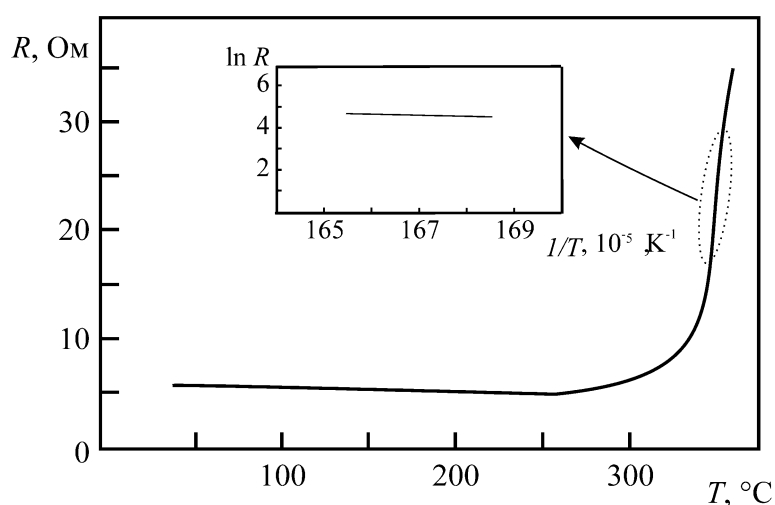


Рис. 4.21. Залежність електричного опору від температури для плівок Pb/Cu. На врізці графік Арреніуса, який відповідає диспергуванню плівки.

Відмінність між значеннями, отриманими двома методами, можна пояснити таким чином. По-перше, варто звернути увагу на істотну відмінність цієї ділянки термічної залежності електроопору від раніше розглянутої ділянки, яка відповідає різкому зниженню електричного опору під час першого нагрівання плівок. Швидке падіння електричного опору відбувається в першому циклі нагрівання металевих плівок. Воно, ймовірно, зумовлене, ймовірно, зниженням механічних напружень на границях кристалітів і вдосконаленням їхньої структури, тобто ефектами, які відбуваються безпосередньо в приповерхневих шарах кристалітів. У той же час збільшення електричного опору за високих температур зазвичай пов'язане з ростом і подальшим об'єднанням в суцільний плівці наскрізних пор. Це врешті-решт закінчується розпадом плівки на окремі острівці. Як було зазначено вище енергія активації дифузії визначається залежністю логарифма середнього розміру пор від зворотної температури, тобто виразом [136]:

$$\ln d = E_a \frac{1}{kT} + \beta, \quad (4.5)$$

де температурною залежністю другого члена можна знехтувати. Тобто для визначення енергії активації дифузії під час розпаду плівок можна скористатися виразом:

$$E_a = k\gamma, \quad (4.6)$$

де  $\gamma$  – кутовий коефіцієнт прямої, якою апроксимується температурна залежність електричного опору в координатах « $\ln d - 1/T$ ».

Згідно з результатами, отриманими нами для однокомпонентних плівок легкоплавких металів [137, 138, 139, 140, 143], густота пор в зразку практично не змінюється аж до температур, які безпосередньо передують диспергуванню плівок. Отже, замість побудови залежності логарифма середнього розміру пор від зворотної температури можна використовувати температурну залежність їхньої загальної площі ( $\ln S_p - 1/T$ ).

Для того щоб оцінити вплив розміру пор на загальний електричний опір плівки, можна використовувати модель, яка є подальшим розвитком моделі «паралельних провідників», запропонованої у науковій праці [110], для пояснення стрибків електроопору, які супроводжують плавлення і кристалізацію легкоплавкого компонента в багат шарових плівкових системах. Так, для визначення електроопору плівки розіб'ємо її на велику кількість вузьких смуг, які будемо розглядати як окремі провідники, з'єднані паралельно. У свою чергу електричний опір кожного з таких паралельних провідників очевидно можна визначити розбивши його на певну кількість елементів, з'єднаних послідовно. Незважаючи на те, що очікувати від такої найпростішої моделі точних кількісних результатів було б занадто сміливо, на наш погляд вона цілком здатна передбачити загальний характер впливу пор, присутніх в плівці, на її електричний опір. З метою застосування зазначеної моделі для розрахунку електроопору плівок, які містять пори, була розроблена комп'ютерна програма, в якій пори симулювалися зменшенням товщини «плівки» (і відповідним збільшенням електричного опору даної ділянки), а відтікання речовини з поверхні зростаючої пори моделювався шляхом розкиду речовини по околицях пори. Це викликає збільшення «товщини» навколишньої ділянки зразка, що супроводжується зменшенням її електричного опору. Отримані результати (для різного співвідношення провідності вихідної плівки і пори) представлені в координатах «електричний опір - загальна площа пор в зразку» на рис. 4.22.

Як бачимо, зазначені залежності добре екстраполуються лінійними рівняннями, тобто в рамках використаної моделі електричний опір плівки виявляється прямо пропорційним сумарній площі пор, або, з урахуванням незалежності їх кількості від температури [137, 138, 139, 140, 143], квадрату їхнього середнього розміру  $d^2$ .

Оскільки  $\ln(d^2) = 2\ln(d)$ , для переходу до енергії активації власне процесу розпаду суцільної плівки на окремі острівці значення, отримане з результатів вимірювання електроопору зразка в процесі його диспергування,

слід зменшити вдвічі. Визначені таким способом величини відповідають тим, які були отримані, виходячи з вимірювання середнього розміру пор.

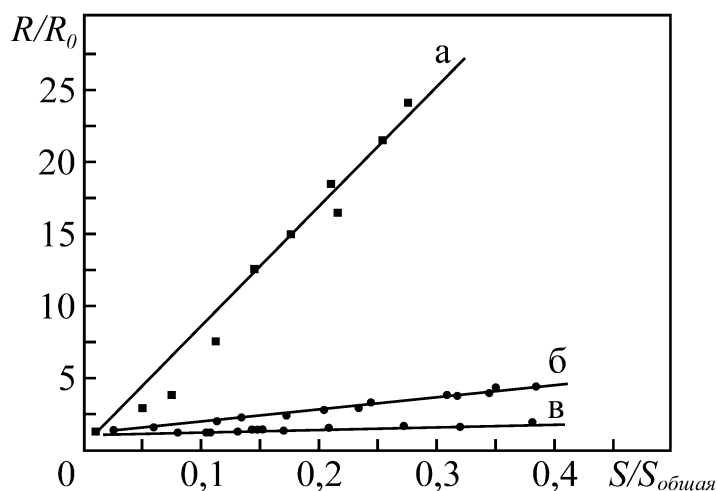


Рис. 4.22. Розрахункові залежності електроопору (нормованого на електричний опір бездефектної плівки) від відносної площі пор у суцільних плівках. Графіки відповідають випадкам, коли питомий електричний опір пори перевищує електричний опір вихідної плівки в 500 (а), 50 (б) і 5 (в) разів.

Варто відзначити, що енергії активації термічного диспергування, отримані двома способами, відповідають плівкам, які мають різну морфологію. Результати, отримані за методами електронної мікроскопії, відносяться до ділянки зразка, яка загалом зберігає суцільність, однак в ній вже спостерігаються окремі наскрізні пори. Енергія ж активації, визначення якої засноване на вимірюванні електричного опору, відноситься в першу чергу до ділянки, в якій плівка вже втрачає суцільність.

#### 4.4 Структура диспергованих плівок

**4.4.1 Морфологія зразків.** Як зазначалося в підрозділі 4.1, в області підкладки, яка відповідає дифузному світлорозсіюванню, плівка виявляється розбитою на окремі острівці. Відмінності в світлорозсіюванні ділянок плівки,

які відповідають суцільним і диспергованим ділянках зразка, ймовірно обумовлені різним характером віддзеркалення в цих областях. Так, у ділянці суцільної плівки світлорозсіювання має загалом дзеркальний характер, в той час, як на диспергованій ділянці переважає дифузне розсіювання, обумовлене наявністю великого числа окремих частинок з поверхнею складної форми. В даному розділі викладені дослідження відмінностей, наявних між морфологією плівок Cu і Pb/Cu в острівцевій ділянці зразків.

На рис. 4.23 представлені електронно-мікроскопічні знімки плівок Pb/Cu і Cu, які відповідають температурам, що на 20 К перевищують температуру початку диспергування суцільних плівок. Відмінності між зазначеними ділянками добре спостерігаються навіть шляхом візуального дослідження знімків.

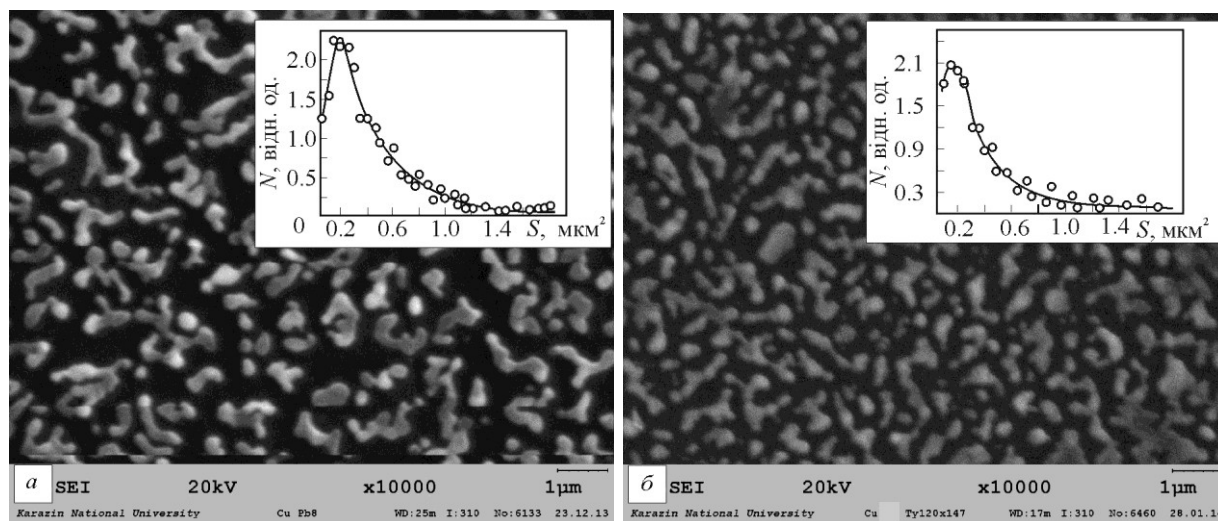


Рис. 4.23. Растрові електронно-мікроскопічні знімки плівок Pb/Cu (а) і Cu (б) і відповідні графіки розподілу частинок за розмірами. Кількість частинок на графіках розподілу наведена у довільних одиницях.

Кількісне вивчення зазначених областей, проведене з використанням спеціально-розробленого програмного забезпечення, показало, що середня площа частинок, на які розбивається плівка, не залежить від наявності в ній свинцю і становить для плівок товщиною 50 нм  $0,15 \text{ мкм}^2$ .

Наявність свинцю також практично не впливає на розподіл за розмірами частинок, на які розпалася плівка. Як у випадку плівок Cu, так і Pb/Cu є один максимум розподілу частинок, який приблизно збігається з середнім розміром частинок острівцевої плівки.

Основна відмінність між морфологією однокомпонентної мідної плівки і плівки міді, до якої був доданий свинець, полягає в різному коефіцієнті заповнення підкладки плівкою. Зокрема, у випадку зразків Cu коефіцієнт заповнення підкладки плівкою дорівнює 0,6, в той час як для плівок міді з невеликою добавкою свинцю він виявляється меншими, та дорівнює 0,35. Така відмінність напевно викликана тим, що частинки, на які розпалася плівка міді, легована свинцем, мають більш округлу форму. Вона добре ідентифікується на знімках, зроблених під гострим кутом до площини підкладки. Вочевидь, що така форма (рис. 4.24), за незмінної кількості речовини, яка утворює плівку, забезпечить менший коефіцієнт заповнення підкладки плівкою.

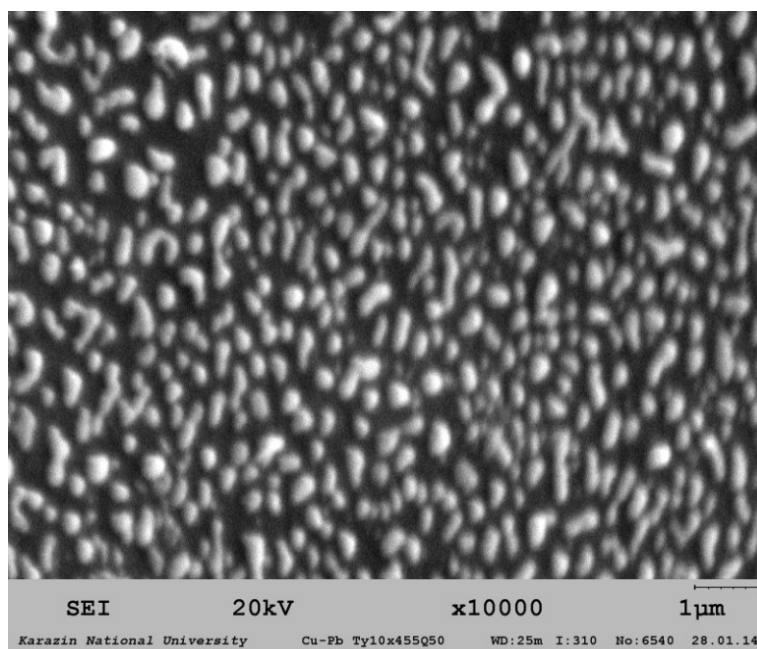


Рис. 4.24. Растрове електронно-мікроскопічне зображення плівок Pb/Cu, отримане під кутом  $60^\circ$  до площини підкладки.

Округла форма частинок забезпечує меншу площу поверхні, для речовини, що знаходиться на незмочуваній підкладці, яка є більш енергетично вигідною, ніж плоска, яка форма характерна для плівок чистої міді. Однак, зважаючи на високу в'язкість речовин у твердому стані і відносно низьку швидкість твердофазної дифузії, для плівок, термічне диспергування яких відбулося при температурах, які суттєво нижче за температуру плавлення, типовою картиною розпаду є утворення плоских острівців. Наявність в плівці Pb/Cu острівців помітно округлої форми свідчить про значно більш високі швидкості протікання в ній дифузійних процесів і її меншу в'язкість. Це підтверджується зниженням енергії активації пороутворення. Тобто поведінка плівок міді, які містять добавку свинцю в рідкому стані, в загальних рисах нагадує поведінку рідини, або досить товстих плівок легкоплавких металів (розділ 4.2), під час їх розпаду на окремі острівці, що відбувається практично при температурі плавлення. Відпалювання слабо впливає на розподіл частинок, на які диспергувався зразок, за розмірами (рис. 4.25).

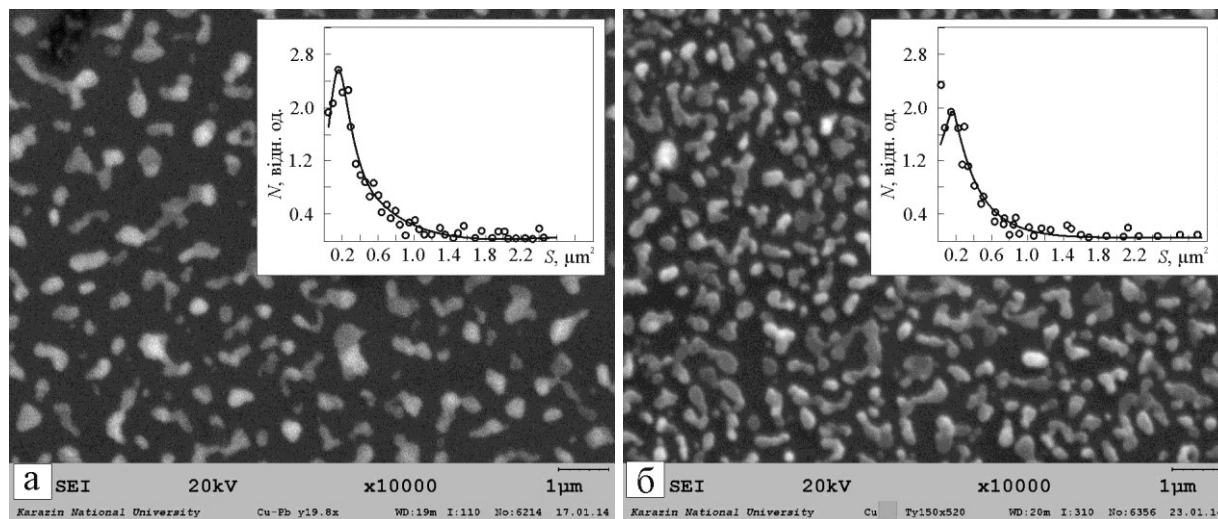


Рис. 4.25. Растрові електронно-мікроскопічні знімки плівок Pb/Cu (а) і Cu (б). На врізках наведено відповідні графіки розподілу часток за розмірами. Площа частинок наведена у довільних одиницях.

У разі попередньо відпаленої мідної плівки, відпал якої здійснювався за температури також віддаленої від температури розпаду на 20 К, частинки, на які розпалася плівка виявляються більшими. Їх середня площа становить вже  $0,25 \text{ мкм}^2$ . Також дещо зсувається максимум розподілу частинок за розмірами, який тепер відповідає площі  $0,2 \text{ мкм}^2$ .

У той же час зміна середнього розміру частинок острівцевої плівки Pb/Cu у попередньо відпалених та невідпалених зразках практично не спостерігається (рис. 4.25).

Відзначимо, що у разі підвищення температури, до якої була нагріта диспергована, попередньо відпалена мідна плівка, спостерігається її подальша еволюція. Так, максимум розподілу зсувається в бік менших розмірів і за температури близько  $530^\circ\text{C}$  він практично збігається з розподілом, характерним для плівок Pb/Cu (рис. 4.26).

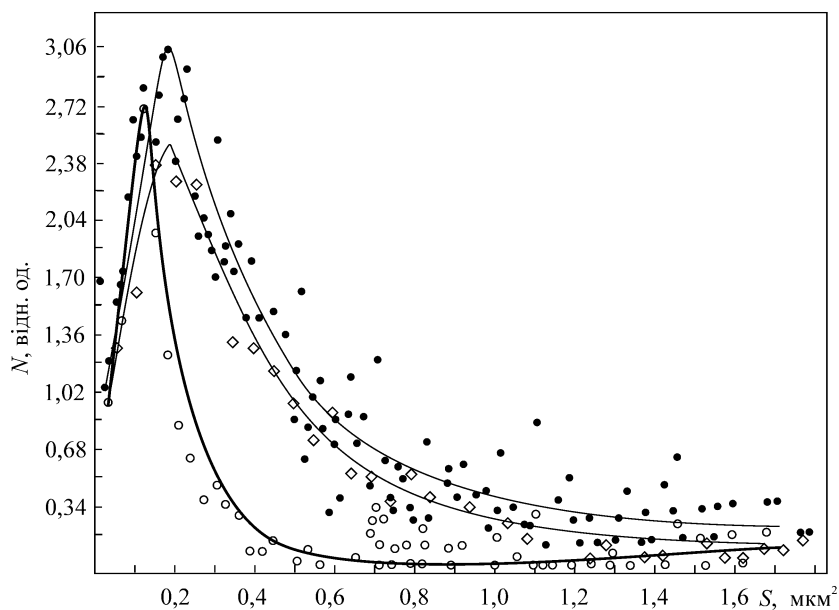


Рис. 4.26. Розподіл за розмірами частинок на які диспергує мідна плівка за різних температур відпалу.

Незважаючи на те, що коалесценції острівців в досліджених плівках не спостерігається, самі вони, як впливає з порівняння їхнього розміру з розміром кристалітів, отриманим за даними ТЕМ досліджень, є



полікристалічними, тобто під час розпаду плівок окремі кристаліти об'єднуються в такі, порівняно великі частинки. В цілому така поведінка нагадує еволюцію плівок міді на вільній рідкій поверхні [162].

**4.4.2 Кристалічна структура плівок.** Фазова діаграма контактної пари Pb/Cu є простою евтектикою з дуже низькою взаємною розчинністю компонентів у твердому стані. Однак, взаємодія компонентів в високодисперсному стані може відрізнятись від масиву. Тому для свіжоконденсованих плівок Pb/Cu і зразків, які зазнали розпаду, додатково були проведені структурні дослідження методами електронної та рентгенівської дифракції.

На рис. 4.27. наведені електронограми, що відповідають зразкам до диспергування і тим плівкам, які під час нагрівання розпалися на окремі острівці.

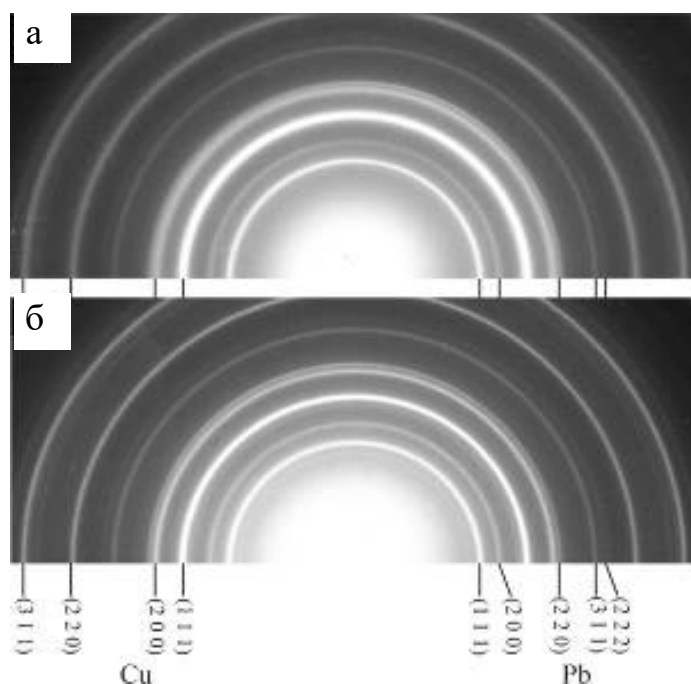


Рис. 4.27. Електронограми плівок Pb/Cu (нм), які відповідають свіжоконденсованим (а) і диспергованим (б) зразкам.

Аналіз знімків показав, що всі дифракційні лінії, які спостерігаються на електронограмах, можуть бути співставленні з дифракційними рефлексам

від кристалічних площин свинцю і міді. Параметри ґраток металів у вихідних і диспергованих зразках в рамках точності електронографічних методу дослідження дорівнюють одне одному і становлять 3,61 і 4,95 Å для міді та свинцю відповідно. Відзначимо, що аналогічні електронографічні дослідження, проведені *in situ* [163], показали, що під час нагрівання плівок Pb/Cu спостерігається деяке відхилення параметрів ґраток таких плівок від значень, які реєструються в контрольних зразках (в яких шари свинцю і міді були розділені досить товстим шаром вуглецю). Вказане явище нами було пояснене збільшенням розчинності в тонких плівках [163], дослідженню якого присвячений наступний розділ цієї роботи. Інших відмінностей в кристалічній структурі зразків Pb/Cu і контрольних плівок у процесі дослідження не виявлено. Більш детально температурна залежність параметрів ґраток у тонких плівках Pb/Cu розглядається у наступному розділі дисертаційної роботи.

Товщина плівки 50 нм є недостатньою для проведення надійного рентгеноструктурного аналізу. Тому для рентгеноструктурних досліджень як зразки використовувалися багатошарові структури, в яких п'ять однакових двошарових плівок Pb/Cu були розділені досить товстим шаром аморфного вуглецю. Як показали рентгеноструктурні дослідження, на дифрактограмах як до, так і після нагрівання багатошарових плівок присутні максимуми, які відповідають кристалічним площинам свинцю і міді. Інших дифракційних максимумів, які могли б бути співставлені з наявністю домішок або утворенням нових фаз виявлено не було. На рис. 4.28 наведені ділянки дифрактограм свіжоконденсованих (а) і диспергованих (б) зразків Pb/Cu.

Рисунок демонструє найбільш інтенсивні віддзеркалення від кристалічних площин міді і свинцю. Відзначимо, що після нагрівання спостерігається невелика зміна параметра кристалічної ґратки свинцю, яка становить за абсолютною величиною  $3 \cdot 10^{-4}$  нм. Даний ефект ймовірно обумовлений утворенням під час нагрівання і частковим розпадом в процесі охолодження твердого розчину міді в свинці. Також після нагрівання

спостерігається суттєве звуження дифракційних максимумів і збільшення їхньої інтенсивності. Це може бути пов'язане з тим, що під час першого циклу нагрівання у плівках відбувається відпалювання нерівноважних дефектів, які характерні для свіжоконденсованих плівок. Таким чином, виходячи з електронографічних та рентгеноструктурних досліджень можна стверджувати, що процес розпаду суцільних плівок на окремі островці в наших експериментах не супроводжується появою нових кристалічних модифікацій.

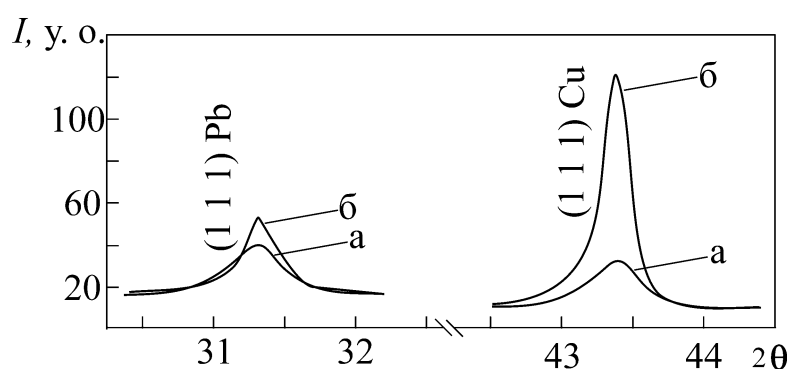


Рис. 4.28. Ділянки дифрактограм багатошарових плівок Pb/Cu, які відповідають свіжоконденсованим (криві а) і термічно диспергованим (криві б) зразкам. Вміст свинцю складає 25 мас. %

#### 4.5 Фізичні чинники полегшення диспергування полікристалічних плівок міді рідким свинцем

Зазначимо, що розпад зразків, викликаний плавленням суцільної полікристалічної плівки, може спостерігатися до табличної температури плавлення досліджуваних речовин. Наприклад, в [135, 136] показано, що завдяки внутрішньому розмірному ефекту у випадку досить товстих полікристалічних плівок металів плавлення та відповідне диспергування може початися на 0,5 – 1 К, нижче температури плавлення масивних зразків. Відзначимо, що в розглянутих вище наукових працях важливу роль в розпаді плівок напевно відіграє саме рідка фаза.

Диспергування плівок без участі рідкої фази вивчалось авторами [92, 146, 150]. Наприклад у [146] показано, що термічне диспергування плівок олова та вісмуту на аморфному вуглецевому шарі може відбуватися нижче температури їх плавлення. Зазначимо, що у випадку, якщо розпад плівки відбувається до її плавлення, ускладнюється об'єднання острівців, що виникають. Це збільшує дисперсність плівок. Температура розпаду плівок визначається товщиною зразків. Диспергування плівок золота досліджено авторами праць [92, 150], в яких показано, що суцільні плівки золота товщиною в кілька сотень нанометрів можуть при температурах майже на 200 К нижче температури їх плавлення розпадатися на окремі острівці. Під час нагрівання спочатку утворюються острівці з плоскою поверхнею, а з підвищенням температури відпалу частинки поступово набувають сферичної форми, характерної для рідкого стану. Зазвичай у наукових працях, в яких розглядається розпад плівок, що відбувається в твердій фазі, відзначається, що диспергування відбувається дифузійним шляхом. Тому вивчення питань твердофазного розпаду плівок може дати важливу інформацію про дифузійні процеси, що відбуваються в даних системах.

Так, багато авторів відзначають, що ще до повного диспергування зразка в плівці виникають окремі наскрізні пори. Площа пор збільшується з температурою, що врешті-решт закономірно зумовлює виникнення окремих острівців. Згідно з [148] дослідження температурної залежності розміру пор, які виникають в плівках, може бути використане для визначення енергії активації самодифузії в однокомпонентних плівках.

Автори дослідження [164], вивчаючи процеси термічного диспергування плівок міді, припустили, що важливу роль в розпаді суцільної плівки на окремі острівці відіграє рідка фаза, яка може на їхню думку утворюватися на поверхні плівок за рахунок поверхневого (див. наприклад [55, 165, 166] ) або зернограничного [167] плавлення.

Очевидно, що рідка фаза свинцю, яка утворюється в плівках Pb/Cu під час їх нагрівання, завдяки різним механізмам, наприклад, спрощенню руху

границь зерен і рідкофазному масоперенесенню, може стимулювати термічне диспергування зразків і зробити його можливим при температурах нижчих за температуру розпаду плівок Cu тієї ж товщини. Так, часткове розчинення міді, яка знаходиться у контакті з розплавом Pb, має зумовити полегшення руху границь зерен, в забезпеченні якого тепер першочергову роль буде відігравати не твердофазна дифузія, як у випадку плівок Cu, а масоперенесення атомів міді рідкою фазою свинцю. На користь цього механізму свідчить мале значення енергії активації процесу, отримане в дослідженні. Такі процеси вимагають розчинення компонентів один в одному. Проте незначна розчинність в системі Cu/Pb, робить досить важким спостереження руйнування масивних зразків міді рідким свинцем.

Однак, як випливає з літературного огляду (розділ 2) для наносистем можливе значне збільшення розчинності. Це, а також стрибкоподібне збільшення розчинності, яке може відбуватися при плавленні, роблять можливим протікання в плівках Pb/Cu механізмів рідкофазного диспергування, які зазвичай здійснюються в предплавильній області. Наявність на поверхні мідних зерен рідкої фази свинцю також може пояснити суттєве зниження густоти частинок, на які розпадається плівка Pb/Cu в порівнянні порівняно з Cu. Так, згідно з [167, 168] саме рідкий шар, який утворюється на поверхні кристалітів, забезпечує можливість їх проковзування, яке відбувається під дією сил поверхневого натягу. Це полегшить коалесценцію окремих кластерів, що спричинить відповідне зменшення їх числа і утворення глобулярних частинок.

## Висновки до розділу 4

1. Показано, що максимальна температура збереження електричної суцільності полікристалічних плівок міді визначається як товщиною, так і кінетикою їх нагрівання

2. Встановлено, що досліджені плівки Pb/Cu на аморфній підкладці, незалежно від кінетики нагрівання, розпадаються на окремі островці при температурі плавлення свинцю вже тоді, коли його вміст перевищує кілька відсотків.

3. На прикладі плівок легкоплавких металів показано, що дослідження температурної залежності середнього розміру пор можна використовувати для визначення енергії активації дифузії в плівкових системах

4. Визначено енергію активації поверхневої дифузії в плівках Cu і Pb/Cu і показано, що утворення рідкого свинцю майже на порядок знижує енергію активації процесів термічного диспергування плівок міді.

Представлені у розділі 4 результати опубліковані в наукових працях [115, 137 – 146].

## РОЗДІЛ 5

### ЗБІЛЬШЕННЯ РОЗЧИННОСТІ В ВИСОКОДИСПЕРСНИХ СИСТЕМАХ Cu-Pb та Cu-Bi

У розділі наведені результати дослідження взаємної розчинності в плівках Pb/Cu і Bi/Cu, у яких хоча б один з компонентів знаходиться в високодисперсному стані. Оцінка розчинності здійснювалася за даними температурної залежності параметрів кристалічної ґратки компонентів досліджуваних плівок, яка визначалася шляхом *in situ* електроніграфічних досліджень. Результати, викладені в цьому розділі, опубліковані в наукових працях [115, 117, 163, 169 – 172].

Вплив свинцю на термічну стабільність плівок міді, вивченню якого присвячено попередній розділ, може бути обумовлений наявністю в системі Pb/Cu помітної розчинності твердої міді у свинці. Розчинення компонентів в свою чергу може забезпечити те, що транспорт міді, у процесі термічного диспергування, буде здійснюватися не шляхом твердофазної дифузії, а масоперенесенням через рідку фазу. Очевидно, що процеси масоперенесення рідкою фазою відбуваються значно легше і швидше ніж у твердому стані. Це повинно викликати суттєве спрощення термічного розпаду суцільних плівок при появі рідкої фази легкоплавкого компонента.

Однак, наявні літературні дані про взаємну твердофазну розчинність у масивних зразках Pb/Cu, свідчать про те, що компоненти цієї контактної пари практично нерозчинні в твердому стані. У той же час результати багатьох теоретичних і експериментальних наукових праць (наприклад, [173, 174, 175]) вказують на те, що для даної величини може мати місце розмірний ефект. Тобто розчинність може істотно збільшуватися в разі підвищення ступеня дисперсності зразків. Це робить актуальним проведення дослідження розчинності у багатошарових тонких плівках.

Для досліджень були обрані плівкові системи Pb/Cu і Bi/Cu. Зазначимо, що у порівнянні з контактною парою Pb/Cu, термічна стабільність плівок Bi/Cu майже не порушується при плавленні легкоплавкого компонента. Товщини шарів та умови їх отримання вибиралися таким чином, щоб хоча б одну з фаз багатошарових плівкових систем можна було вважати високодисперсною. Згідно з [126] компоненти цих контактних пар утворюють фазову діаграму евтектичного типу з евтектичною точкою, розташованою близько до концентрації чистого легкоплавкого компонента і до його температури плавлення. Для обраних систем характерна дуже низька розчинність компонентів у твердому стані. Зокрема поблизу температури евтектики розчинність Cu в Pb не перевищує 0,023 ат. %. Кількісні дані про розчинність Cu в Bi у літературі відсутні, але автори праці [176] відзначають, що вона нехтовно мала. Розчинність легкоплавких металів в Cu при температурі 600°C, становить менше 0,09 ат.% для свинцю і близько 0,0003 ат.% для вісмуту. Відповідно до [177, 178] саме для таких систем можна очікувати помітне збільшення розчинності в дисперсному стані.

Об'єктами для досліджень, результати яких наведено у цьому розділі, були багатошарові плівки, які складаються з двох шарів досліджуваних компонентів (міді в контакт з вісмутом або свинцем) і додаткових вуглецевих шарів. Плівки отримували методом змінного складу шляхом послідовної конденсації компонентів із незалежних джерел в вакуумі  $10^{-4} - 10^{-5}$  Па. Застосування методу змінного складу дало можливість у рамках одного вакуумного циклу, тобто в абсолютно однакових умовах, отримати серію зразків із різною товщиною шарів, а отже із різним характерним розміром компонентів багатошарової плівки. Також окремі зразки (після вибору товщини, яка забезпечує прояв розмірного ефекту розчинності) шляхом послідовної конденсації осаджували на свіжі сколи монокристалів KCl. У цьому випадку отримували плівки зі строго визначеною товщиною шарів. Товщина шарів металів становила в різних експериментах 10–20 нм. Після завершення конденсації досліджуваної



плівкової системи, з метою її захисту від впливу атмосферних газів під час відокремлення плівок від основи і транспортування в електронограф, на поверхню напиленої плівки також наносили шар аморфного вуглецю. Система рухомих екранів, що була використана у вакуумній камері, давала можливість в одному експерименті, тобто в однакових умовах, отримати дві серії зразків: плівки Pb/Cu (або Bi/Cu), які були предметом дослідження і контрольні зразки Pb/C/Cu, в яких між міддю і свинцем знаходився проміжний шар аморфного вуглецю товщиною 20 – 30 нм, який запобігає їх взаємодії. Необхідність застосування контрольних зразків обумовлена тим, що, як випливає з загальних міркувань, поряд зі змінами параметрів кристалічної ґратки елементів, пов'язаними з взаємною розчинністю компонентів контактної пари, в разі підвищення температури в зразках має спостерігатися суттєве збільшення параметрів кристалічних ґраток, яке обумовлено тепловим розширенням речовини. Наявність теплового розширення необхідно враховувати при визначенні величини розчинності. Крім того, контрольні зразки використовували для врахування можливої розмірної залежності [26] параметрів кристалічних ґраток компонентів системи, яка може спостерігатися в зразках, характерний розмір яких вимірюється десятками нанометрів.

Після завершення конденсації, отримані зразки діставали з вакуумної камери і виловлювали на мідні сіточки для електронної мікроскопії. Електронно-мікроскопічні дослідження виконували в просвітлювальному електронному мікроскопі ПЕМ 125К. Електронографічні – в електронному мікроскопі ЕМВ-100БР, обладнаному оригінальною приставкою для проведення *in situ* електронографічних досліджень зразків під час їх нагрівання і охолодження безпосередньо в колоні мікроскопа. Зразки піддавали серії циклів нагрівання – охолодження з одночасною зйомкою електронограм, які відповідають різним температурам. Для забезпечення повного протікання в плівці дифузійних процесів, які відповідають за розчинення, перед зйомкою електронограм плівки витримувалися при

заданій температурі протягом півгодини. Отримані електронограми (рис. 5.1) використовувалися для визначення температурної залежності параметрів кристалічної ґратки компонентів досліджуваних контактних пар. Як можна бачити з рис. 5.1 внаслідок істотних відмінностей у параметрах кристалічних ґраток компонентів, системи рефлексів, які відповідають міді і легкоплавкому металу, чітко розділяються.

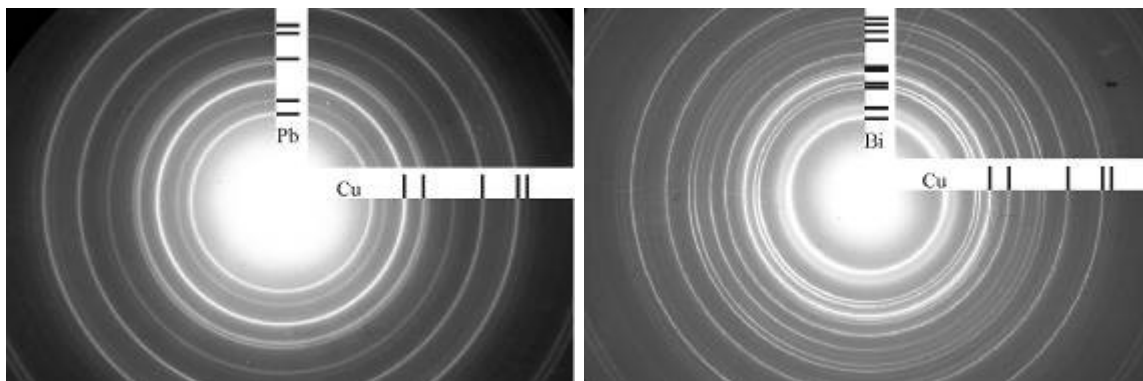


Рис. 5.1. Електронограми двошарових плівок Pb/Cu і Bi/Cu. Зображення отримані за кімнатної температури після проведення одного циклу нагрівання-охолодження.

### 5.1 Взаємна розчинність в плівках Pb/Cu

На рис. 5.2 наведено електронно-мікроскопічне зображення плівки Cu/Pb, отриманої конденсацією компонентів на підкладку кімнатної температури. Як бачимо свинець, внаслідок малої товщини висаджується у вигляді окремих ізольованих включень. Це пояснює розтягнутий характер кристалізації переохолодженої рідкої фази у даній системі (розділ 3). Структура цієї плівки відрізняється від конденсатів металів на оксидних або вуглецевих підкладках, на яких легкоплавкий компонент прагне зібратися в частинки сферичної форми [36, 132]. У випадку плівок Pb/Cu, завдяки доброму змочуванню, властивому системам типу метал-метал [26], легкоплавкий компонент знаходиться в мідній плівці у вигляді включень неправильної форми.

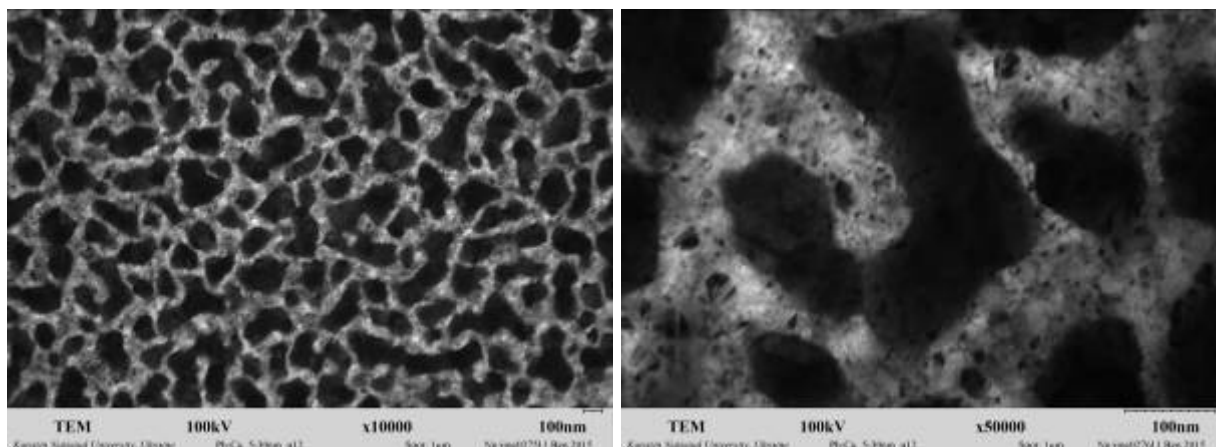


Рис. 5.2. Електронно-мікроскопічні зображення вихідних плівок Pb/Cu.

На рис. 5.3 представлений електронно-мікроскопічний знімок плівки Pb/Cu, конденсованої на підкладку, що має кімнатну температуру. Зразок, після конденсації було нагріто до температури плавлення легкоплавкого компонента. Видно, що характерний розмір структурних одиниць становить десятки нанометрів. Добре змочування, яке спостерігається в системі мідь-свинець, спричиняє те, що відпалені зразки мають істотні відмінності від свіжосконденсованих. Так, свинець після плавлення розтікається по поверхні. В результаті цього товщина частинок значно зменшується, в порівнянні з вихідним станом. Про це свідчить «напівпрозорий» характер включень свинцю, через які спостерігаються кристаліти міді (рис. 5.3).

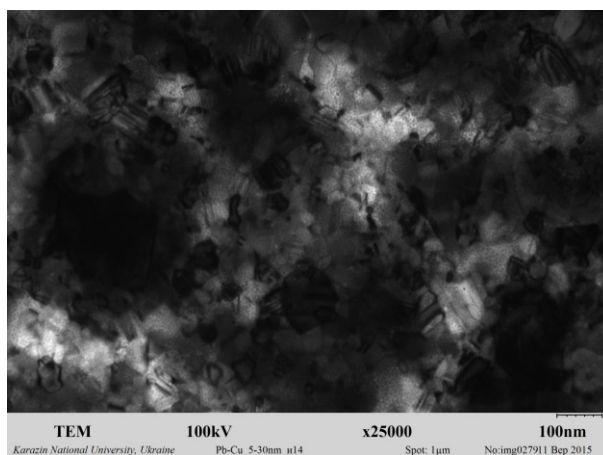


Рис. 5.3. Електронно-мікроскопічний знімок плівки Pb/Cu після плавлення свинцю.

В результаті виконаних *in situ* електронографічних досліджень було встановлено, що параметри кристалічних ґраток плівок Pb/Cu, що використовувалися для визначення розчинності, і контрольних зразків, в яких з метою запобігання взаємодії між міддю і легкоплавким компонентом шари міді і свинцю були розділені досить товстою плівкою вуглецю, проявляють різну поведінку під час нагрівання. На рис. 5.4 наведені результати вимірювання параметрів кристалічної ґратки свинцю і міді в шаруватих плівкових системах Pb/Cu і Pb/C/Cu (зачорнені і світлі точки, відповідно). Видно, що для контрольних зразків в досліджуваному температурному інтервалі систематичні відхилення виміряних величин параметрів кристалічних ґраток міді і свинцю від табличних значень (пунктирні лінії) практично відсутні. Їхні зміни з температурою в межах похибки вимірювань відповідають літературним даним для масивного стану. Отримані результати також вказують на відсутність у досліджуваних зразках розмірної залежності параметра ґратки.

Внаслідок проведення електронографічних досліджень плівок, в яких мідь і свинець були в безпосередньому контакті, виявлено, що до температури 120°C параметри ґраток компонентів в досліджуваних (Pb/Cu) і еталонних (Pb/C/Cu) практично збігаються (рис. 5.3). Це свідчить про те, що розчинність в даних плівках аж до цієї температури виявляється нижче того значення, яке може бути надійно зареєстрована з використанням використовуваної методики. Відзначимо, що саме при цій температурі в першому циклі нагрівання починається різке зниження електричного опору мідних плівок (розділ 3). Однак, починаючи з температури приблизно 120°C, параметри ґраток свинцю в плівках Pb/Cu і контрольних зразках Pb/C/Cu починають відрізнятися за величиною. Як можна бачити з рис. 5.4 на залежності  $\alpha(T)$  для свинцю в плівках Pb/Cu спостерігається чітке систематичне відхилення від пунктирної лінії, яка відповідає літературним даним для масивного стану. Тобто в зразках Pb/Cu відбувається помітне зменшення параметра ґратки свинцю в порівнянні з розрахунковим

значенням для даної температури. Оскільки у міді параметр кристалічної ґратки менший ніж у свинцю, саме така поведінка має спостерігатися в разі утворення твердого розчину.

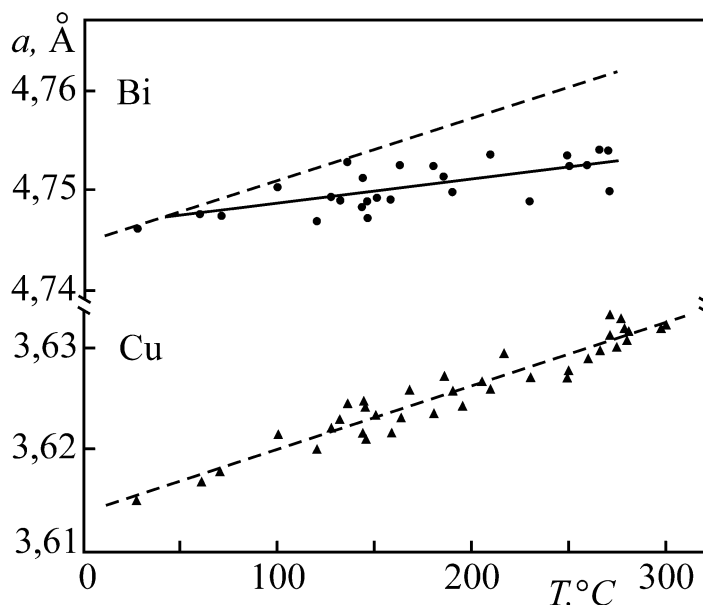


Рис. 5.4. Температурні залежності параметрів кристалічних ґраток міді і свинцю в плівках Pb/C/Cu ( $\Delta$ ,  $\circ$ ) і Pb/Cu ( $\blacktriangle$ ,  $\bullet$ ). Пунктирні лінії відповідають тепловому розширенню для масивних зразків.

Для кількісної оцінки величини розчинності в першому наближенні будемо вважати, що для речовин з однаковою кристалічною структурою параметр кристалічної ґратки двокомпонентного розчину змінюється лінійно з концентрацією компонентів твердого розчину.

Для обчислення концентрації міді використовувалися експериментальні дані про параметри ґраток свинцю в плівках Pb/Cu і параметри ґраток чистих компонентів, згідно з даними про тепловий коефіцієнт їхнього розширення. Отримана таким чином залежність розчинності міді в свинці від температури зразка наведена на рис. 5.5. Видно, що розчинність в плівках Pb/Cu збільшується зі зростанням температури і поблизу температури плавлення свинцю досягає значення в 0,8 ат. %. Ця величина більше ніж на порядок

перевищує відоме з літератури значення граничної розчинності міді в твердому свинці в масивному стані [126].

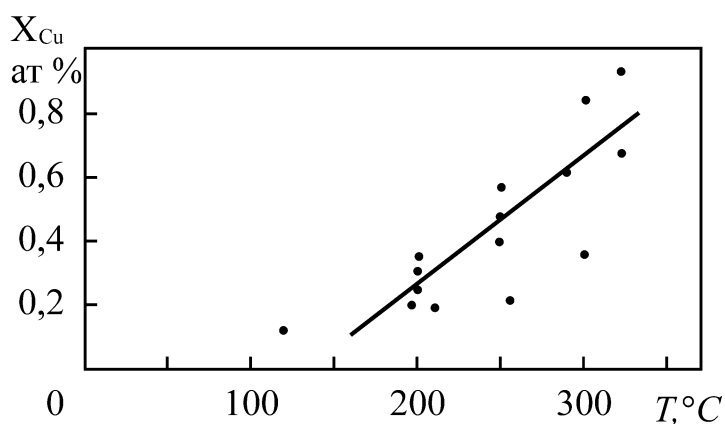


Рис. 5.5. Залежність розчинності міді в твердому свинці від температури в плівках Pb/Cu.

Варто зазначити, що оскільки згідно з фазовою діаграмою для масивних зразків евтектична точка спостерігається при меншій концентрації (Cu 0,18 % ат.), ніж виявлена величина розчинності при температурі, що безпосередньо передусь плавленню, збільшення розчинності в тонкоплівковій системі Pb/Cu, яке спостерігається нами з використанням *in situ* електронографічних досліджень, має супроводжуватися зміщенням точки евтектичної рівноваги в бік більшої концентрації міді. Таким чином, слід відзначити, що результати експерименту вказують на те, що в досліджених високодисперсних зразках повинно відбуватися зміщення ліній фазової діаграми.

## 5.2 Збільшення розчинності в високодисперсних плівках Bi/Cu

На рисунку 5.6 наведено електронно-мікроскопічне зображення плівки Bi/Cu. Підкладка, під час конденсації міді та вісмуту мала кімнатну температуру. Після завершення конденсації зразок нагрівався до температури, яка трохи перевищує температуру плавлення вісмуту. Варто звернути увагу, що незважаючи на те, що досліджувані зразки мали ті ж

масові товщини компонентів, що і раніше розглянуті плівки Pb/Cu, і співвідношення атомних мас в зразках Bi/Cu практично не відрізняється від такого для системи Pb/Cu, окремих частинок вісмуту в цих плівках виявити не вдається. Тому показником «дисперсності» зразків, ймовірно, може служити густота границь структурних елементів, які ймовірно і є областями, в яких відбувається розчинення, підвищене в порівнянні з масивним станом. Напевно основним типом таких структурних дефектів є границі кристалітів полікристалічної плівки міді. Видно, що велика густота границь розділу структурних елементів, які припадають на одиницю поверхні знімка, дає можливість очікувати прояв в системі розмірного ефекту розчинності.

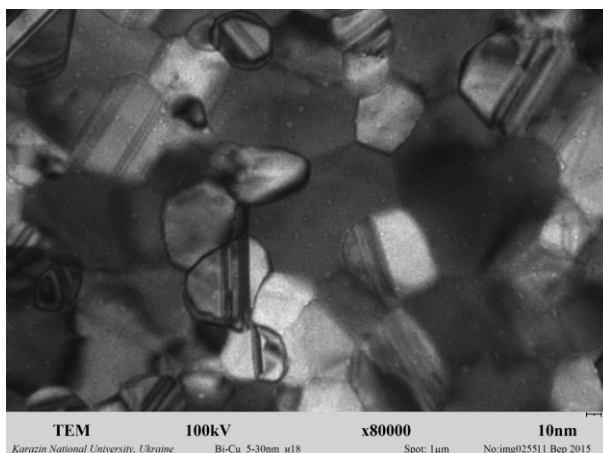


Рис. 5.6. Електронно-мікроскопічні знімки плівок Bi/Cu. Перед проведенням електронно-мікроскопічного дослідження зразок нагрівали до температури, що забезпечує плавлення вісмуту.

Дослідження температурної залежності параметра кристалічної ґратки вісмуту в тонких плівках Bi/Cu також показали помітне його зменшення в порівнянні зі значенням, яке має бути з урахуванням величини теплового розширення, характерного для зразків в масивному стані (рис. 5.7).

Виявлене відхилення експериментальної залежності від розрахункової кривої, побудованої за параметрами, характерними для масивних зразків, очевидно, так само як і в системі Pb/Cu, пов'язане з розчиненням міді в твердому вісмуті. Оскільки мідь і вісмут мають різні кристалічні структури,

буде неправомірним пряме застосування до цієї системи припущення про лінійну залежність концентрації твердого розчину від зміни параметрів кристалічних ґраток його компонентів.

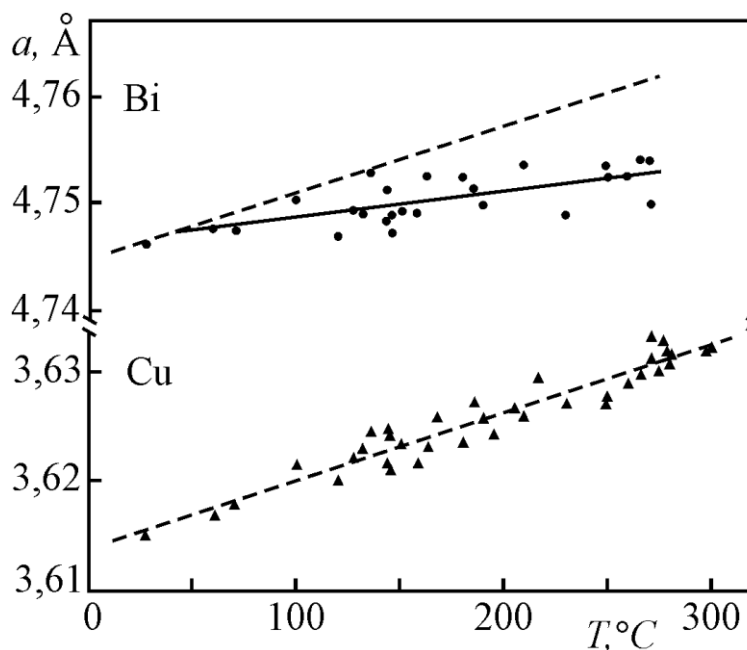


Рис. 5.7. Температурні залежності параметрів кристалічних ґраток міді і вісмуту в плівках Bi/Cu. Пунктирні лінії проведені відповідно до літературних даних щодо коефіцієнту температурного розширення для масивних зразків.

Варто відзначити, що зменшення параметра кристалічної ґратки вісмуту слід очікувати у випадку розчинення в ньому менших за розміром атомів міді, якщо воно відбувається з утворенням твердого розчину заміщення. При цьому, утворення твердого розчину впровадження закономірно викликало б не зменшення, а навпаки збільшення параметра кристалічної ґратки легкоплавкого компонента. Також можна припустити, що при утворенні твердого розчину заміщення, незважаючи на відмінності в кристалічних структурах чистих компонентів, в разі малих концентрацій атоми розчиненої речовини будуть розташовуватися у вузлах кристалічної ґратки розчинника. Виходячи з цього припущення, в першому наближенні, концентрацію



розчину можна оцінити використовуючи лінійну залежність від концентрації не параметрів кристалічної ґратки, а атомних радіусів компонентів. Оцінка концентрації міді в твердому вісмуті поблизу температури евтектики контактної пари вісмут-мідь, виконана за даними *in situ* електроннографічних досліджень, дає значення 0,9 ат. %. Така розчинність вже не може вважатися «знехтовно малою» [126] і навіть перевищує відоме з літератури значення евтектичною концентрації [176] для цієї бінарної системи. Отримана величина розчинності, яка перевищує евтектичне значення, так само як і в плівках, що містять свинець, може розглядатися як вказівка на зміщення контурів фазових діаграм, характерних для масивних зразків, при переході до тонких плівок.

### Висновки до розділу 5

1. Виявлено істотне збільшення взаємної розчинності при переході від масивних зразків Pb/Cu і Bi/Cu до високодисперсних.
2. Побудовано температурну залежність розчинності в конденсованих плівках Pb/Cu.
3. У припущенні незмінності виду фазової діаграми при переході до нанорозмірних зразків, показано, що в досліджених бінарних сплавах точка евтектичного рівноваги повинна зміститися в бік більшої концентрації міді.

Представлені у розділі 5 результати опубліковані в наукових працях [115, 163, 169 – 172].

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішене поставлене наукове завдання, яке полягало у визначенні границь стабільності рідкої фази в багатошарових плівкових системах (Cu/Pb/Cu, Cu/Bi/Cu, Cu/Sn/Cu, Cu/In/Cu, Mo/Pb/Mo, Mo/Bi/Mo, Mo/Sn/Mo, Mo/In/Mo, C/Pb/C, C/Bi/C, C/Sn/C), які є моделлю композитних систем типу «легкоплавка частинка у тугоплавкій матриці» а також встановленні фізичної суті впливу рідкої фази і кінетики нагрівання на температурну стабільність тонкоплівкових покриттів Cu та Pb/Cu та на розвиток у них дифузійних процесів.

Основні наукові та практичні результати:

1. Вперше з використанням незалежних *in situ* методик визначено температури максимального переохолодження при кристалізації шарів рідкої фази легкоплавких металів: Pb, Bi, Sn і In, що знаходиться між шарами тугоплавких матеріалів: C, Mo або Cu. Підтверджено зв'язок стрибків електричного опору багатошарових плівок із фазовими переходами, які відбуваються у вказаних системах.

2. Вперше показано, що морфологія включень Bi в багатошарових плівках Cu/Bi/Cu і Mo/Bi/Mo впливає на температуру і характер його кристалізації. Так, у тому випадку, коли вісмут в зразку міститься у вигляді єдиної системи включень, його кристалізація носить лавиноподібний характер і відбувається при температурі, близькій до 200°C. У той же час кристалізація вісмуту, який міститься у зразку у вигляді окремих, розрізнених частинок, відбувається в деякому інтервалі температур і завершується при 150°C та 90°C для плівок Cu/Bi/Cu і Mo/Bi/Mo відповідно.

3. Зміна електричного опору багатошарових плівок при фазовому переході легкоплавкого компонента пов'язана зі стрибком питомого електричного опору (Cu/Pb/Cu, Cu/In/Cu, Cu/Sn/Cu, Mo/In/Mo, Mo/Sn, Mo/Pb/Mo), механічними напруженнями в зразках (Cu/Bi/Cu, Mo/Bi/Mo) і

контактними ефектами (C/Bi/C, C/Sn/C, C/Pb/C) на поверхні розділу між розплавом та шаром аморфного вуглецю.

4. Показано, що максимальна температура збереження електричної суцільності полікристалічних плівок міді збільшується в разі їх попереднього відпалу. Так відпал плівок міді товщиною 50 нм протягом 2 годин при температурі 150°C збільшує температуру їх переходу в кристалічний стан на 120 K.

5. Вперше встановлено, що плівки Pb/Cu, товщина яких становить 50 нм, на аморфній підкладці, незалежно від кінетики нагрівання, розпадаються на окремі островці при температурі плавлення свинцю вже тоді, коли його вміст перевищує 3 мас. %.

6. Визначено енергію активації термічного диспергування плівок Cu і Pb/Cu і показано що утворення в плівках рідкого свинцю приводить до зниження її значення.

7. Виявлено істотне збільшення розчинності міді в кристалічних свинцю та вісмуті у високодисперсних плівках Pb/Cu і Bi/Cu порівняно з масивними зразками. Для конденсованих плівок Pb/Cu вперше побудована температурна залежність розчинності міді в кристалічному свинці.

## ПРИМІТКА

За результатами досліджень, які проведені під час виконання завдань дисертаційної роботи, автором у співавторстві з Дукаровим С.В., Суховим В.М., Самсоніком О.Л., Блошенко З.В., Невгасимовіим О.О. опубліковано 24 наукові праці. Серед них 8 статей у фахових наукових журналах, 14 тез доповідей на наукових конференціях та 2 статті, які додатково відображають результати роботи. 8 наукових праць проіндексовано міжнародною наукометричною базою Scopus..

Автор вважає за необхідне висловити глибоку вдячність і щирю подяку науковому керівнику – кандидату фіз.-мат. наук, доценту кафедри експериментальної фізики Сухову В.М. за вибір цікавої теми, керівництво і неупинну увагу при виконанні роботи, дієву допомогу у матеріально-технічному забезпеченні дослідження; кандидату фіз.-мат. наук, провідному науковому співробітнику НДЧ ХНУ імені В.Н. Каразіна Дукарову С.В. за можливість постійного обговорення результатів, цінні поради щодо вирішення питань, які виникали при вирішенні завдань дисертаційного дослідження та неоціненну допомогу у підготовці фінального тексту рукопису дисертації; також автор висловлює щирю подяку усьому колективу лабораторії фізики тонких плівок ХНУ імені В.Н. Каразіна, доброзичливе ставлення яких дозволили виконати весь запланований обсяг досліджень.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Varghese J. Ferroelectric nanoparticles, wires and tubes: synthesis, characterisation and applications / Varghese J., Whatmore R.W., Holmes J.D. // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2013. – V.1, №15. – P.2618 – 2638.
2. Jeong H. H. Dispersion and shape engineered plasmonic nanosensors / Jeong H. H., Mark A. G., Alarcón-Correa M., Kim I., Oswald P., Lee T. C., Fischer P. // *Nature Communications*. – 2016. – V. 7. – P. 11331.
3. Chen J. Fabrication of a ternary plasmonic photocatalyst CQDs/Ag/Ag<sub>2</sub>O to harness charge flow for photocatalytic elimination of pollutants / Chen J., Che H., Huang K., Liu C., Shi W. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2016. – V.192. – P. 134 – 144..
4. Gan J. Plasmon-enhanced nanoporous BiVO<sub>4</sub> photoanodes for efficient photoelectrochemical water oxidation / J. Gan, Rajeeva B. B., Wu Z., D. Penley, C. Liang, Y. Tong, Y. Zheng. // *Nanotechnology*. – 2016. – V.27, №23. – P. 235401.
5. Zhou L. Recent advances in non-metal modification of graphitic carbon nitride for photocatalysis: a historic review / L. Zhou, H. Zhang, H. Sun, S. Liu, M. O. Tade, S. Wang, W. Jin // *Catalysis Science & Technology*. – 2016. – V.6 № 19. – P. 7002 – 7023.
6. Brolo A. G. Plasmonics for future biosensors / A. G. Brolo // *Nature Photonics*. – 2012. – V. 6, № 11. – P. 709 – 713.
7. Jeong H. H. Dispersion and shape engineered plasmonic nanosensors / H. H. Jeong, A. G. Mark, M. Alarcón-Correa, I. Kim, P. Oswald, T. C. Lee, P. Fischer. // *Nature Communications*. – 2016. – V. 7. – P. 11331.
8. Yukhymchuk V.O., Efficient core-SiO<sub>2</sub> /shell-Au nanostructures for surface enhanced Raman scattering / V. O. Yukhymchuk, O. M. Hreshchuk, M. Y. Valakh, M. A. Skoryk, V. S. Efanov, N. A. Matveevskaya // *Semiconductor Physics Quantum Electronics & Optoelectronics*. – 2014. – V.17, № 3. – P. 217 – 221.

9. Бондарь Н. В. Фотолюминесценция и конфаймент экситонов в пористых неупорядоченных пленках / Н. В. Бондарь, М. С. Бродин, Н. А. Матвеевская // Физика и техника полупроводников. – 2016. – Т. 50, вып. 3. – С. 369 – 376.
10. Kumar P. A. Structural and magnetic properties of Co nanoparticles in Cu/SiO<sub>2</sub> matrix / P. A. Kumar, S. Mitra, K. Mandal // IJPAP. – 2007. – V.45, № 1. – P. 21 – 26.
11. Dalavi S. B. Magnetic properties of Nanocrystalline Co and Ni synthesized via superhydride reduction route / S. B. Dalavi, R. N. Panda // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2015. – V. 374, № 15. – P. 411 – 416.
12. Protsenko S.I. Electrophysical properties of Cu/Cr and Fe/Cr film systems within elastic and plastic deformation range / S.I. Protsenko, D.V. Velykodnyi, V.A. Kheraj, M.S. Desai, C.J. Panchal, I.Y. Protsenko // Journal of materials science. – 2009. – V.44, №18. – P.4905 – 4910
13. Winegard W.C. An introduction to the solidification of metals. Toronto, Canada: – Department of metallurgy University of Toronto. The institute of metals. London, 1964.
14. Zhao X. Structure and fragility of supercooled Ga-In melts / X. Zhao, X. Bian, Y. Bai, X. Li // Journal of Applied Physics. – 2012. – V.111, №10. – P.103514.
15. Zayed M.K. Condensation on (002) graphite of liquid bismuth far below its bulk melting point / M.K. Zayed, H.E. Elsayed-Ali // Physical Review B. – 2005. – V.72, №20. – P.205426.
16. Tien C. Possible liquid-liquid transition of gallium confined in opal / C. Tien, E.V. Charnaya, W. Wang, Y.A. Kumzerov, D. Michel // Physical Review B. – 2006. – V.74, №2. – P.024116.
17. Carvajal J. D. A. Theoretical evidence for a first-order liquid-liquid phase transition in gallium / J. D. A. Carvajal, F.M. Michelon, A. Antonelli, M de Konning // The Journal of Chemical Physics. – 2009. – V.130. – P.221101.

18. Emuna M. Liquid structure and temperature invariance of sound velocity in supercooled Bi melt / M. Emuna, M. Mayo, Y. Greenberg, E.N. Caspi, B. Beuneu, E. Yahel, G. Makov // *The Journal of chemical physics*. – 2014. – V.140, №9. – P.094502.

19. Di Cicco A. Local fivefold symmetry in liquid and undercooled Ni probed by x-ray absorption spectroscopy and computer simulations / A. Di Cicco, F. Iesari, S. De Panfilis, M. Celino, S. Giusepponi, A. Filipponi // *Physical Review B*. – 2014. – V.89, №6. – P.060102.

20. Holland-Moritz D. Short-range order in undercooled metallic liquids / D. Holland-Moritz, T. Schenk, V. Simonet, R. Bellissent, P. Convert, T. Hansen, D.M. Herlach // *Materials Science and Engineering: A*. – 2004. – V.375. – P.98. – 103.

21. Reichert H. Observation of five-fold local symmetry in liquid lead / H. Reichert, O. Klein, H. Dosch, M. Donk, // *Nature*. – 2000. – V.408, №6814. – P.839.

22. Zhao X. Unusual coordination structure in undercooled eutectic Ga-In alloy melt / X. Zhao, X. Bian, J. Qin, Y. Liu, Y. Bai, X. Li, L. Feng, K. Zhang, C. Yang // *EPL (Europhysics Letters)*. – 2014. – V.107, №3. – P.36004.

23. Darko C. Crystallization in diblock copolymer thin films at different degrees of supercooling / C. Darko, I. Botiz, G. Reiter, D.W. Breiby, J.W. Andreasen, S.V. Roth, D.M. Smilgies, E. Metwalli, C.M. Papadakis // *Physical Review E*. – 2009. – V.79, №4. – P.041802.

24. Jia L. Improving the supercooling degree of titanium dioxide nanofluids with sodium dodecylsulfate / L. Jia, L. Peng, Y. Chen, S. Mo, X. Li // *Applied Energy*. – 2014. – V.124. – P.248 – 255.

25. Alphei L. Crystallization of supercooled silicon droplets initiated through small silicon nitride particles / L. Alphei, A. Braun, V. Becker, A. Feldhoff, J.A. Becker, E. Wulf, C. Krause, F.W. Bach // *Journal of Crystal Growth*. – 2009. – V.311, №5. – P.1250 – 1255.



26. Гладких Н.Т. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках / Н.Т. Гладких, С.В. Дукаров, А.П. Кришталь, В.И. Ларин, В.Н. Сухов, С.И. Богатыренко – Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004. – С. 276.

27. Paradis P.F. Materials properties measurements and particle beam interactions studies using electrostatic levitation / P.F. Paradis, T. Ishikawa, Lee G. W., D. Holland-Moritz, J. Brillo, W. K. Rhim, J. T. Okada // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2014. – V.76. – P.1 – 53.

28. Itami T. Supercooling of Homogeneous Liquid Phase of Liquid Metals and Alloys–Poor Supercooling around the Eutectic Composition of Liquid Ni-Nb System– / T. Itami, J. Okada, Y. Watanabe, T. Ishikawa, S. Yoda // Materials transactions. – 2010. – V.51, №9. – P.1510 – 1515.

29. Gagliano R.A. Nucleation kinetics of  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  by reaction of molten tin with a copper substrate / R.A. Gagliano, G. Ghosh, M.E. Fine // Journal of electronic materials. – 2002. – V.31, №11. – P.1195 – 1202.

30. Gladkikh N.T. Supercooling during metal crystallization under conditions close to weightlessness using island vacuum condensates / N.T. Gladkikh, S.V. Dukarov, V.N. Sukhov // Zeitschrift fuer Metallkunde. – 1996. – V.87, №3. – P.233 – 239.

31. Zayed M.K. Melting and solidification study of as-deposited and recrystallized Bi thin films / M.K. Zayed, H.E. Elsayed-Ali // Journal of applied physics. – 2006. – V.99, №12. – P.123516.

32. Zhang M. Size-dependent melting point depression of nanostructures: nanocalorimetric measurements / M. Zhang, M.Y. Efremov, F. Schiettekatte, E.A. Olson, A.T. Kwan, S.L. Lai, T. Wisleder, J.E. Greene, L.H. Allen // Physical Review B. – 2000. – V.62, №15. – P.10548.

33. Mastandrea J. P. Nucleation of melting and solidification in confined high aspect ratio thin films / J. P. Mastandrea, J. W. Ager III, D. C. Chrzan// Journal of Applied Physics. – 2017. – V. 122. –P. 105304.

34. Li L. Cooling rate dependent undercooling of Bi in a Zn matrix by differential fast scanning calorimetry / L. Li, B. Zhao, B. Yang, Q. Zhang, Q. Zhai, Y. Gao // *Journal of Materials Research*. – 2015. – V.30, №2. – P.242 – 247.

35. Kolendovskii M.M. Piezoquartz resonator as an in situ method for studying the phase transitions in thin metal and alloy films / M.M. Kolendovskii, S.I. Bogatyrenko, A.P. Kryshchal, N.T. Gladkikh // *Technical Physics*. – 2012. – V.57, №6. – P.849 – 855.

36. Gladkikh N.T. Overcooling on metal crystallization in island-like vacuum deposited films / N.T. Gladkikh, S.V. Dukarov, V.N. Sukhov // *Fiz. Met. Metalloved.* – 1994. – V.78, №3. – P.87 – 93.

37. Gladkikh N.T. Condensation mechanism of AgCl and NaCl island films on a nickel substrate / N.T. Gladkikh, S.V. Dukarov, V.N. Sukhov, I.G. Churilov// *Funct. Mater.* – 2011. – V.18. – P.529.

38. Gladkikh N.T. Melting point lowering of thin metal films (Me= In, Sn, Bi, Pb) in Al/Me/Al film system / N.T. Gladkikh, S.I. Bogatyrenko, A.P. Kryshchal, R. Anton // *Applied surface science*. – 2003. – V.219, №3. – P.338 – 346.

39. Lee H.S. Size of a crystal nucleus in the isothermal crystallization of supercooled liquid / H.S. Lee // *The Journal of chemical physics*. – 2013. – V.139, №10. – P.104909 .

40. Baschnagel J. Computer simulations of supercooled polymer melts in the bulk and in confined geometry / J. Baschnagel, F. Varnik // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2005. – V.17, №32. – P.R851.

41. Zou C.D. Melting and undercooling of bismuth nanocrystals by solvothermal synthesis / C.D. Zou, Y.L. Gao, B. Yang, Q.J. Zhai // *Physica B: Condensed Matter*. – 2009. – V.404, №21. – P.4045 – 4050.

42. Charnaya E.V. Acoustic studies of melting and freezing for mercury embedded into Vycor glass / E.V. Charnaya, P.G. Plotnikov, D. Michel, C. Tien, B.F. Borisov, I.G. Sorina, E.I. Martynova // *Physica B: Condensed Matter*. – 2001. – V.299, №1. – P.56 – 63.

43. Johnson E. Nanoscale Sn inclusions in Al – structure and melting-solidification properties / E. Johnson, C.R.H. Bahl, V.S. Touboltsev, A. Johansen // MRS Online Proceedings Library Archive – Cambridge University Press. –1999. – V.580. – P.177.

44. Chaubey S. Nucleation kinetics studies on embedded nanosized indium (In) particles / S. Chaubey // Indian J. Eng. Mater. Sci. – 2008. – V.15. – P.241. – 6.

45. Dybkj G. Melting and solidification of small indium particles embedded in an aluminum matrix / G. Dybkj, N. Kruse, A. Johansen, E. Johnson, L. Sarholt-Kristensen, K.K. Bourdelle // Surface and Coatings Technology. – 1996. – V.83, №1-3. – P.82 – 87.

46. Sheng H.W. Melting and freezing behavior of embedded nanoparticles in ball-milled Al – 10wt% M (M= In, Sn, Bi, Cd, Pb) mixtures / H.W. Sheng, K. Lu, E. Ma // Acta materialia. – 1998. – V.46, №14. – P.5195 – 5205.

47. Johnson E. Nanoscale lead and noble gas inclusions in aluminum: Structures and properties / E. Johnson, H.H. Andersen, U. Dahmen // Microscopy research and technique. – 2004. – V.64, №5–6. – P.356 – 372.

48. Castro M.J. Thermo-optical properties of Bi nanoparticles embedded in germanate glasses and alumina thin films / M.J. Castro // Ceramics International. – 2015. – V.41, №6. – P.8216 – 8222.

49. Moros A. Melting of faceted Pb nanoparticles at reduced latent heat / A. Moros, H. Rosner, G. Wilde // Scripta Materialia. – 2011. – V.65, №10. – P.883 – 886 .

50. Sandhya Bhatt Effect of size and shape on melting and superheating of free standing and embedded nanoparticles / Bhatt Sandhya, Kumar Munish // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2017. – V.106. – P.112 – 117.

51. Latysheva E.N. Polymorphism of Ga-In alloys in nanoconfinement conditions / E.N. Latysheva, A.L. Pirozerskii, E.V. Charnaya, Y.A. Kumzerov, A.V. Fokin, A.I. Nedbai, A.S. Bugaev // Physics of the Solid. State – 2015. – V.57, №1. – P.131 – 135.

52. Uskov A.V. Polymorphism of Metallic Sodium under Nanoconfinement / A.V. Uskov, D.Y. Nefedov, E.V. Charnaya, J. Haase, D. Michel, Y.A. Kumzerov, A.V. Fokin, A.S. Bugaev // Nano letters. – 2016. – V.16, №1. – P.791 – 794.

53. Bhattacharya V. Morphology and phase transformation of nanoscaled indium – tin alloys in aluminium / V. Bhattacharya, K. Chattopadhyay // Materials Science and Engineering: A. – 2004. – V.375. – P.932 – 935.

54. Khan P.Y. Formation and Stability of Pb-Sn Embedded Multiphase Alloy Nanoparticles via Mechanical Alloying / P.Y. Khan, M.M. Devi, K. Biswas // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2015. – V.46, №8. – P.3365 – 3377.

55. Dahmen P U. Observations of interface premelting at grain-boundary precipitates of Pb in Al / P U. Dahmen, S. Hagege, F. Faudot, T. Radetic, E. Johnson // Philosophical Magazine. – 2004. – V.84, №25–26. – P.2651 – 2662.

56. Bhattacharya P. Morphology and thermal characteristics of nano-sized Pb – Sn inclusions in Al / P. Bhattacharya, V. Bhattacharya, K. Chattopadhyay // Journal of Materials Research. – 2002. – V.17, №11. – P.2875 – 2883.

57. Khan P.Y. Melting and solidification behaviour of Bi – Pb multiphase alloy nanoparticles embedded in aluminum matrix / P.Y. Khan, K. Biswas // Journal of nanoscience and nanotechnology. – 2015. – V.15, №1. – P.309 – 316.

58. Singh A. Crystallography and solidification behaviour of nanometric Pb particles embedded in icosahedral and decagonal quasicrystalline matrix / A. Singh, A.P. Tsai // Acta materialia. – 1998. – V.46, №13. – P.4641 – 4656.

59. Park J.C. Solidification behaviour of Sn droplets embedded in an icosahedral Al-Cu-Fe matrix / J.C. Park, W.T. Kim, D.H. Kim, J.R. Kim // Materials Science and Engineering: A. – 2001. – V.304. – P.225 – 230.

60. Khan P.Y. The effect of matrix on melting and solidification behaviours of embedded Pb-Sn alloy nanoparticles / P.Y. Khan, K. Biswas // Philosophical Magazine. – 2014. – V.94, №18. – P.2031 – 2045.

61. Bogatyrenko S.I. Supercooling upon crystallization in layered Al/Bi/Al film system / S.I. Bogatyrenko, A.V. Voznyi, N.T. Gladkikh, A.P. Kryshstal // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2004. – V.97, №3. – P.273 – 281.

62. Колендовский М.М. Переохлаждение при кристаллизации пленок висмута на германиевой подложке / М.М. Колендовский, С.И. Богатыренко, А.П. Крышталь, Н.Т. Гладких, С.В. Дукаров, А.Л. Самсоник, Р.В. Сухов // *Адгезия расплавов и пайка материалов*. – 2007. – Т.40. – С.55 – 62.

63. Богатыренко С.И. Плавление и кристаллизация в слоистой плёночной системе Ge-Bi / С.И. Богатыренко, Н.Т. Гладких, С.В. Дукаров, А.П. Крышталь // *Физическая инженерия поверхности*. – 2004. – Т.2, №1 – 2. – С.32 – 36.

64. Колендовский М.М. Переохлаждение при кристаллизации в слоистых пленочных системах Al/Pb/Al / М.М. Колендовский, С.И. Богатыренко, А.П. Крышталь // *Металлофизика и новейшие технологии* – 2009. – Т.31, №6. – С.855 – 862.

65. Minenkov A.A. Determination of Solid State Solubility of the Components in the Ag-Ge Film System / A.A. Minenkov, S.I. Bogatyrenko, A.P. Kryshstal // *Journal of nano-and electronic physics*. – 2014. – V.6, №4. – P.4026.

66. Minenkov A.A. Size dependence of the activation energy of diffusion in multilayer Cu-Ni films / A.A. Minenkov, S.I. Bogatyrenko, R.V. Sukhov, A.P. Kryshstal // *Physics of the Solid State*. – 2014. – V.56, №4. – P.823 – 826.

67. Buchin E.Y. Magnetomigration in granular Co-Cu films / E.Y. Buchin, D.A. Kokanov // *Technical Physics*. – 2015. – V.60, №5. – P.674 – 679.

68. Гегузин Я.Е. Поверхностная диффузия и растекание / Под ред. Я.Е. Гегузина – Москва: Наука, 1969. – С. 386.

69. Chyan O. Electrodeposition of copper thin film on ruthenium a potential diffusion barrier for Cu interconnects / O. Chyan, T.N. Arunagiri, T. Ponnuswamy // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2003. – V.150, №5. – P.347 – 350.

70. Kaloyeros A.E. Tantalum nitride films grown by inorganic low temperature thermal chemical vapor deposition diffusion barrier properties in

copper metallization / A.E. Kaloyeros, X. Chen, T. Stark, K. Kumar, S.C. Seo, G.G. Peterson, H.L. Frisch, B. Arkles Sullivan // Journal of The Electrochemical Society. – 1999. – V149, №1. – P. 170 – 176.

71. Radisic A. Nucleation and growth of copper on TiN from pyrophosphate solution / A. Radisic, J.G. Long, P.M. Hoffmann, P.C. Searson // Journal of the Electrochemical Society – 2001. – V.148, №1. – P.C41 – C46.

72. Yu L. Electroless Deposition of Copper-Manganese for Applications in Semiconductor Interconnect Metallization / L. Yu, Z. Vashaei, F. Ernst, R. Akolkar // Journal of The Electrochemical Society. – 2016. – V.163, №8. – P.D374 – D378.

73. Torazawa N. The Development of Cu Filling and Reliability Performance with Ru-Ta Alloy Barrier for Cu Interconnects / N. Torazawa, S. Hirao, S. Kanayama, H. Korogi, S. Matsumoto // Journal of The Electrochemical Society – 2016. – V.163, №6. – P.E173 – E178.

74. Langer J. Sensing using plasmonic nanostructures and nanoparticles / J. Langer, S.M. Novikov, L.M. Liz-Marzan // Nanotechnology. – 2015. – V.26, №32. – P.322001.

75. Zou S. Silver nanoparticle array structures that produce remarkably narrow plasmon lineshapes / S. Zou, N. Janel, G.C. Schatz // The Journal of chemical physics. – 2004. – V.120, №23. – P.10871 – 10875.

76. Auguie B. Collective resonances in gold nanoparticle arrays / B. Auguie, W. L. Barnes // Physical review letters – 2008. – V.101, №14. – P.143902.

77. Li J. Solar hydrogen generation by a CdS-Au-TiO<sub>2</sub> sandwich nanorod array enhanced with Au nanoparticle as electron relay and plasmonic photosensitizer / J. Li, S.K. Cushing, P. Zheng, T. Senty, F. Meng, A.D. Bristow, A. Manivannan, N. Wu // Journal of the American Chemical Society. – 2014. – V.136, №23. – P.8438 – 8449.

78. Arregui F.J. Giant sensitivity of optical fiber sensors by means of lossy mode resonance / F. J. Arregui, I. Del Villar, C. R. Zamarreño, P. Zubiate, I. R. Matias // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2016. – V.232. – P.660 – 665.

79. Gomes U.P. Controlling the diameter distribution and density of InAs nanowires grown by Au-assisted methods / U.P. Gomes, D. Ercolani, V. Zannier, F. Beltram, L. Sorba // *Semiconductor Science and Technology*. – 2015. – V.30, №11. – P.115012.

80. Li M.Y. Control of size and density of self-assembled Au droplets via systematic deposition amount control on high-index GaAs type-A surfaces / M.Y. Li, M. Sui, E.S. Kim, J. Lee // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2014. – V.53. №9. – P.095502.

81. Dalavi S. B. FTIR, magnetic and Mössbauer investigations of nanocrystalline  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$  ( $0.4 \leq x \leq 0.8$ ) alloys synthesized via a superhydride reduction route / S. B. Dalavi, M. M. Raja, R. N. Panda // *New Journal of Chemistry*. – 2015. – V.39, № 12. – P. 9641 – 9649.

82. Dalavi S. B. New synthetic methodology and magnetic properties of fcc Co – Ni nanostructured alloys embedded in KIT-6 matrix / S. B. Dalavi, R. N. Panda // *Journal of Materials Research*. – 2016. – V.31, № 16. – P. 2430 – 2437.

83. Гладких Н.Т. Изменение морфологической структуры конденсированных пленок Sn, Bi и Sn-Bi на C-подложке при плавлении кристаллизации / Н.Т. Гладких, А.П. Крыштал, Р.В. Сухов, Л.Н. Чепурная // *Вопросы атомной науки и техники. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. – 2009. – Т. 94, №2–4. – P.293 – 297.

84. Kryshthal A. P. Features of island nanostructures formed by melting Sn, Bi and Sn – Bi thin films on C substrates / A. P. Kryshthal, N. T. Gladkikh, R. V. Sukhov // *Applied Surface Science*. – 2011. – V. 257, № 17. – P.7649 – 7652.

85. Kryshthal A. P. Morphology of Islet Systems Formed During Melting of Continuous Bi Films on Ge and SiO<sub>2</sub> Substrates / A. P. Kryshthal, A. A. Minenkov, S. S. Dzhus // *Journal of Nano-& Electronic Physics*. – 2015. – V7, № 1. – P. 1024.

86. Gromov D. G. Investigation of the early stages of condensation of Ag and Au on the amorphous carbon surface during thermal evaporation under

vacuum. / Gromov D. G., Pavlova L. M., Savitskii A. I., A. Y. Trifonov // *Physics of the Solid State*. – 2015. – V.7, № 1. – P. 173 – 180.

87. Gromov D. G. Nucleation and growth of Ag nanoparticles on amorphous carbon surface from vapor phase formed by vacuum evaporation / D. G. Gromov, L. M. Pavlova, A. I. Savitsky, A. Y. Trifonov // *Applied Physics A*. – 2015. – V. 118, №4. – P. 1297 – 1303.

88. Zlenko V.A. Formation of the Granular (Cu, Co) Alloys with Uniform Distribution of Magnetic Granules Using Co Nanoparticle Arrays / V.A. Zlenko, M.G. Demydenko, S.I. Protsenko, A.V. Boyun, A.A. Vozny // *Journal of Nano-and Electronic Physics*. – 2012. – V.4, №4. – P.4023 – 1.

89. Sun H. Temperature-dependent morphology evolution and surface plasmon absorption of ultrathin gold island films / H. Sun, M. Yu, G. Wang, X. Sun, J. Lian // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – V.116, №16. – P.9000 – 9008.

90. Wu Y. The effects of Ag particle morphology on the antireflective properties of silicon textured using Ag-assisted chemical etching / Y. Wu, F. Gao, H. Wu, X. Liu, X. Zheng, S.F. Liu, H. Wang, S. Zhou, F. Li // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V.670. – P.156 – 160.

91. Sui M. Annealing temperature effect on self-assembled Au droplets on Si (111) / M. Sui, M.Y. Li, E.S. Kim, J. Lee // *Nanoscale research letters*. – 2013. – V.8, №1. – P.525.

92. Габ И. И. Исследование изменения морфологии нанопленок золота, нанесенных на оксидные материалы, при отжиге / И. И. Габ, Б. Д. Костюк, Т. В. Стецюк, Д. И. Куркова, А. В. Шевченко, С. В. Дукаров, А. П. Крышталъ // *Адгезия расплавов и пайка материалов*. – 2009. – Т.42. – С. 70 – 76.

93. Gerstenberg D. Effects of nitrogen, methane, and oxygen on structure and electrical properties of thin tantalum films / D. Gerstenberg, C.J. Calbick // *Journal of applied physics*. – 1964. – V.35, №2. – P.402–407.



94. Koller C.M. Thermally-induced phase transformation sequence of arc evaporated Ta – Al – N coatings / C.M. Koller, A. Kirnbauer, R. Rachbauer, S. Kolozsvári, P. H. Mayrhofer // *Scripta Materialia*. – 2016. – V.113. – P.75 – 78.

95. Javed A. The effect of vacuum annealing on the microstructure, mechanical and electrical properties of tantalum films / A. Javed, H.G. Durrani, C. Zhu // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2016. – V.54. – P.154–158.

96. Choi M. Lithography-Free Broadband Ultrathin-Film Absorbers with Gap-Plasmon Resonance for Organic Photovoltaics / M. Choi, G. Kang, D. Shin, N. Barange, C.W. Lee, D.H. Ko, K. Kim // *ACS applied materials & interfaces*. – 2016. – V.8, №20. – P.12997–13008.

97. Kryshchal A.P. The kinetics of the formation of a solid solution in an Ag – Pd polycrystalline film system / A.P. Kryshchal, S.I. Bogatyrenko, R.V. Sukhov, A.A. Minenkov // *Applied Physics A*. – 2014. – V.116, №4. – P.1891 – 1896.

98. Bogatyrenko S.I. Formation of the solid solutions in the Au-Ni film system: In situ TEM study / S.I. Bogatyrenko // *Technical Physics*. – 2014. – V.59, №9. – P.1374 – 1377.

99. Marszalek M. The effect of surfactants on the growth of Co/Cu multilayers / M. Marszalek, A. Polit, V. Tokman, Y. Zabala, I. Protsenko // *Surface Science*. – 2007. – V.601, №18. – P.4454 – 4458 .

100. Зубков А.И., Структурообразование и свойства дисперсно-твердеющих композиционных материалов, полученных совместным соосаждением отдельных компонент паровой фазы с последующей термообработкой / А.И. Зубков, А.И. Ильинский, В.М. Шулаев, О.А. Подгорная, А.В. Субботин // *Вопросы атомной науки и техники*. – 2002. – Т.1, № 12. – С.103.

101. Koshkin V.M. Doping nanoparticles / V.M. Koshkin, V.V. Slezov // *Technical physics letters*. – 2004. – V.30, №5. – P.367–369.

102. Mihranyan A. Solubility of fractal nanoparticles / Mihranyan A., M. Strømme // *Surface science*. – 2007. – V.601, №2. – P.315 – 319.

103. Sutter E.A. Giant carbon solubility in Au nanoparticles / E.A. Sutter, P.W. Sutter // *Journal of materials science*. – 2011. – V.46, №22. – P.7090 .
104. Bogatyrenko S.I. Supercooling upon crystallization in layered Al/Bi/Al film system / S.I. Bogatyrenko, A.V. Voznyi, N.T. Gladkikh, A.P. Kryshnal // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2004. – V.97, №3. – P.273 – 281.
105. Dukarov S. V Surface Energy and Wetting in Island Films / S. V. Dukarov, A. P. Kryshal, V. N. Sukhov – *Wetting and Wettability*. Rijeka: InTech 2015., p. 169 – 206.
106. Maissel L. I. Handbook of Thin Film Tehnology / L. I. Maissel, R. Glang – McGraw-Hill, Maidenhead, Berks, UK, and New York, 1970.
107. Sauerbrey G. Wagung dunner Schichten mit Schwingquarzen / G. Sauerbrey // *Angewandte Chemie-International Edition*. – 1957. – V.69, №23. – P.761 – 761.
108. Sauerbrey G. Use of a quartz vibrator from weighing thin films on a microbalance / G. Sauerbrey // *Z. Phys.* – 1959. – V.155. – P.206.
109. Дукаров С. В. Переохлаждение при кристаллизации висмута в многослойных плёнках Cu-Bi-Cu и C-Bi-C / С. В. Дукаров, С. И. Петрушенко, В. Н. Сухов, И. Г. Чурилов // *Физическая инженерия поверхности*. – 2013. – Т.11, № 4. – С.345 – 350.
110. Petrushenko S.I. Formation and thermal stability of liquid phase in layered film systems / S.I. Petrushenko, S.V. Dukarov, V.N. Sukhov // *Vacuum*. – 2015. – V.122. – P.208 – 214.
111. Petrushenko S. I. Supercooling during crystallization of fusible metal particles in multilayer “carbon-metal-carbon” films / S. I. Petrushenko, S. V. Dukarov, V. N. Sukhov // *Problems of atomic science and technology*. – 2016. – V. 104, № 4. – P.118 – 124.
112. Petrushenko S.I. Stability limits of the liquid phase in the layered Mo/Pb/Mo, Mo/Bi/Mo and Mo/In/Mo Film Systems / S.I. Petrushenko, S.V.

Dukarov, V.N. Sukhov // *Journal of Nano-and Electronic Physics*. – 2016. – V.8, №4. – P.4073 – 1.

113. Петрушенко С. И. Переохлаждение при кристаллизации жидкой фазы легкоплавкого компонента в многослойных пленках с различным характером взаимодействия контактных пар / С. И. Петрушенко, С. В. Дукаров, В. Н. Сухов // *Журнал физики и инженерии поверхности*. – 2016. – Т.1, №3. – С.295 – 302.

114. Hysteresis of melting-crystallization in multilayer film systems / I. G. Churilov, A. O. Nevgasimov, S. I. Petrushenko, V. N. Sukhov // *Physics and technology of thin films and nanosystems: ICPTTFN-XIV : Proceedings of XIV International conference 20 – 25 May 2013, Ukraine*. – Ivano-Frankivsk. – 2013. – P. 301.

115. Phase transitions and thermal evolution of multilayer films morphology / S. I. Petrushenko, A. L. Samsonik, V. N. Sukhov // *Physics and technology of thin films and nanosystems: ICPTTFN-XVI : Proceedings of XVI International conference, 15 – 20 May 2017, Ukraine*. – Ivano-Frankivsk. – 2017. – P. 38.

116. Supercooling During the Crystallization of In and Sn in Copper and Molybdenum Based Multilayer Films / S. Petrushenko, Z. V. Bloshenko, O. I. Skryl // *Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2017) : Proceedings of the 2017 IEEE 7th International Conference, 10 – 15 September 2017, Ukraine*. – Zatoka Part 1. – 2017. – P. 01PCSI13-1 – 01PCSI13-4.

117. Фазові перетворення та температурна еволюція морфологічної структури багат шарових плівок / С. І. Петрушенко, С. В. Дукаров, О. Л. Самсонік, В. М. Сухов // *ФІЗИЧНІ ЯВИЩА В ТВЕРДИХ ТІЛАХ : Матеріали XIII Міжнародної конференції, 5 – 8 грудня 2017 р. Україна*. – Харків: Видавництво ХНУ імені В.Н. Каразіна. – 2017. – С. 66.

118. Переохладження легкоплавких металів між шарами більш тугоплавких речовин / С. В. Дукаров, С. І. Петрушенко, В. М. Сухов //

ЕВРИКА-2017 : Матеріали конференції молодих вчених, 16 – 18 травня 2017, Україна. – Львів. – 2017. –С. D. 4.

119. Дукаров С.В.Рост островковых пленок, Островковые пленки, Механизм конденсации, Распределение по размерам, Моделирование роста пленок / С.В. Дукаров, С.И. Петрушенко, В.Н. Сухов// Журнал нано- и электронной физики. –2018. –10, №1. – 01023.

120. Колендовский М.М. Переохлаждение при кристаллизации пленок висмута на германиевой подложке / М.М. Колендовский, С.И. Богатыренко, А.П. Крышталь, Н.Т. Гладких, С.В. Дукаров, А.Л. Самсоник, Р.В. Сухов // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 2007. –Т.40. – С. 55 – 62.

121. Н. Т. Гладких Размерные эффекты при смачивании в конденсированных пленках / Гладких, Н. Т., Дукаров, С. В., Крышталь, А. П., Сухов, Р. В., Фареник, В. И. – Учебное пособие, Х. : ХНУ имени В. Н. Каразина. – 96 с., 2013.

122. Бігун Р.І. Формування металевої електропровідності у плівках вакуумних конденсатів металів / Р.І. Бігун, М.Д. Бучковська, В.М. Гаврилюх, О.Є. Кравченко, З.В. Стасюк, Д.С. Леонов // Металлофизика и новейшие технологии. – 2014. – V. 36. – Р. 531 – 546.

123. Бигун Р.И. Влияние сурфактантных подслоев германия субатомной толщины на структуру и низкотемпературную термо-э.д.с. ультратонких плёнок золота и меди / Р. И. Бигун, А. Е. Кравченко, Д. С. Леонов, Я. А. Пастырский // Металлофизика и новейшие технологии – 2013. – Т.35, №5. – С.603 – 609.

124. Бигун Р.И. Влияние подслоёв германия на порог протекания тока в тонких плёнках меди / Р. И. Бигун, М. Д. Бучковска, Н. С. Колтун, З. В. Стасюк, Д. С. Леонов // Металлофизика и новейшие технологии – 2013. – Т.35, №1. – С.85 – 93.

125. Ромака В.А. Особенности проводимости сильно легированного акцепторной примесью In интерметаллического полупроводника n-ZrNiSn /

В.А. Ромака, Ю.В. Стаднык, В.В. Ромака, D. Fruchart, Ю.К. Гореленко, В.Ф. Чекурин, А.М. Горынь // Физ. и техн. полупров. – 2007. – Т.41, №9. – С.1059–1065.

126. Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в трёх томах. / Н. П.Лякишев – Москва: Машиностроение, 1996.

127. Tu K.N. Kinetics of interfacial reaction in bimetallic Cu-Sn thin films / K.N. Tu, R.D. Thompson // Acta Metallurgica. – 1982. – V.30, №5. – P.947–952.

128. Mu D. Thermal expansion of  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  and  $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$  / D. Mu, J. Read, Y. Yang, K. Nogita // Journal of Materials Research. – 2011. – V.26, №20. – P.2660 – 2664.

129. Mu D.K. Critical properties of  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  in electronic devices: Recent progress and a review / D.K. Mu, S.D. McDonald, J. Read, H. Huang, K. Nogita // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2016. – V.20, №2. – P.55 – 76.

130. Lord R.A. Early stages of soldering reactions / R.A. Lord, A. Umantsev // Journal of applied physics. – 2005. – V.98, №6. – P.063525.

131. Гладких Н.Т. Размерный эффект при кристаллизации малых частиц висмута / Н.Т. Гладких, С.В. Дукаров, А.П. Крышталь, В.И. Ларин // Физика металлов и металловедение. – 1998. – V. 85, №5. – С. 51 – 59.

132. Dukarov S.V. Size and temperature effects on wetting in supercooled vacuum condensates / S.V. Dukarov // Thin Solid Films. – 1998. – V.323, №1. – P.136 – 140.

133. Studnitzky T. Phase formation and reaction kinetics in M – Sn systems (M= Zr, Hf, Nb, Ta, Mo) / T. Studnitzky, R. Schmid-Fetzer // Zeitschrift fuer Metallkunde. – 2002. – V.93, №9. – P.894 – 903.

134. Brewer L. The Mo-Sn (molybdenum-tin) system / L. Brewer, R.H. Lamoreaux // Journal of Phase Equilibria. – 1980. – V.1, №2. – P.96 – 97.

135. Petrushenko S.I. Inner size effect in the polycrystalline metal films of fusible metals / S.I. Petrushenko, S.V. Dukarov, V.N. Sukhov, I.G. Churilov // *Journal of Nano-and Electronic Physics*. – 2015. – V.7, №2. – P.2033 – 1.
136. Сухов В. Н. Плавление поликристаллических плёнок свинца и висмута на аморфных углеродныхложках / В. Н. Сухов, С. В. Дукаров, И. Г. Чурилов, С. И. Петрушенко, А. В. Павлов // *Физическая инженерия поверхности*. – 2012. – Т. 10, № 4. – С. 308 – 314.
137. Сухов В. Н. Исследование сквозной пористости в плёнках свинца на аморфной углеродной подложке / В. Н. Сухов, С. В. Дукаров, И. Г. Чурилов, С. И. Петрушенко, А. В. Павлов // *Вестник харьковского национального университета имени В.Н. Каразина*. – 2011. – Т.962. – С.69 – 73.
138. Dukarov S. V. Effect of temperature on the pores growth in the polycrystalline films of fusible metals / S. V. Dukarov, S. I. Petrushenko, V. N. Sukhov, I. G. Churilov// *Problems of atomic science and technology*. – 2014. – V. 1, №89. – P.110 – 114.
139. Formation of through pores in condensed film of lead, tin and indium / I. G. Churilov, S. G. Kravchenko, S. V. Dukarov, S. I. Petrushenko [et al.] // *Physics and technology of thin films and nanosystems: ICPTTFN-XIV : Proceedings of XIV International conference 20 – 25 May 2013, Ukraine*. – Ivano-Frankivsk. – 2013. – P. 300.
140. Образование сквозных пор в конденсированных пленках свинца, олова и индия / С. И. Петрушенко, С. В. Дукаров, В. Н. Сухов, И. Г. Чурилов // *Физические свойства металлов и сплавов ФСМиС-VII : Материалы VII Всероссийской научно-технической конференции 11 – 15 октября 2013 г., Россия*. – 2013. – Екатеринбург. – С. 157-158.
141. Петрушенко С. И. Зростання наскрізних пор і термічне диспергування суцільних полікристалічних плівок міді / С. И. Петрушенко, С. В. Дукаров, В. Н. Сухов // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2016. – Т.38, №10. – С.1351 – 1366.

142. Petrushenko S.I. Effect of lead on the thermal dispersion of continuous polycrystalline copper films / S.I. Petrushenko, S.V. Dukarov, V.N. Sukhov // Vacuum. – 2017. – V.142. – P.29 – 36.

143. Образование сквозных пор в конденсированных пленках свинца / В. Н. Сухов, И. Г. Чурилов, С. И. Петрушенко, А. В. Павлов // Фізичні явища в твердих тілах : Матеріали X Міжнародної конференції, 6 – 9 грудня, 2011, Україна. –м. Харків: Видавництво ХНУ імені В.Н. Каразіна. – 2011. – С. 52.

144. Thermal dispersion of polycrystalline Cu and Cu-Pb films / S. I. Petrushenko, V. N. Sukhov, O. O Nevgasimov // Chemistry, physics and technology of surface : Proceedings of conference, 24 – 25 May 2017, Ukraine. – Kyiv. – 2017. – P. 126.

145. Термічне диспергування суцільних полікристалічних плівок Cu і Cu-Pb / С. І. Петрушенко, В. М. Сухов, С. В. Дукаров, О. Невгасимов // ЕВРИКА-2017 : Матеріали конференції молодих вчених, 16 – 18 травня 2017, Україна. – Львів. – 2017.– С. D8.

146. Дукаров С.В. Плавление конденсированных пленок олова и висмута на углеродной подложке / С.В. Дукаров, В.Н. Сухов, И.Г. Чурилов // Сборник трудов конференции «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур», 21 – 23 октября 2009, Харьков, С. 129 – 133.

147. Мовчан Б.А. Исследование структуры и свойств толстых вакуумных конденсатов никеля, титана, вольфрама, окиси алюминия и двуокиси циркония / Б.А. Мовчан, А.В. Демчишин // Физика металлов и металловедение. – 1969. – Т.28, №4. – С.654 – 660.

148. Палатник Л.С., Поры в плёнках / Л.С. Палатник, П.Г. Черемской, М.Я. Фукс – Москва: «Энергоатомиздат», 1982. – С. 216.

149. Лбов А.А. Применение радиоактивных изотопов для изучения диффузии в твёрдых телах / А.А. Лбов // Успехи физических наук. – 1950. – Т.42, №11. – С.409 – 432.

150. Габ І.І. Кінетика диспергування при відпалі на повітрі золотих наноплівок, нанесених на оксидні матеріали / І. І. Габ, Б. Д. Костюк, Т. В. Стецюк, С. В. Дукаров, О. П. Кришталь // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 2010. – Т.43. – С.64 – 71.
151. Куров Г. А. Технология пленок и ГИС / Г. А. Куров, Э. А. Жильков – Москва: МИЭТ, ч.2, 1974.
152. Куров Г.А. Кинетика образования сквозных макроскопических пор в тонких пленках и пленочных структурах / Г.А. Куров, Э.А. Жильков, В.М. Дубодел, В.Н. Целибеева // Физика твёрдого тела. – 1974. – Т.16, №10. – С.2873 – 2878.
153. Куров Г.А. Макроскопические дефекты в тонких металлических пленках / Г.А. Куров, Э.А. Жильков, В.М. Дубодел // Доклады академии наук СССР. – 1974. – Т.219, №3. – С.582 – 585.
154. Марченко И. Г. Особенности начальной стадии формирования структуры тонких пленках меди в первой температурной зоне / И. Г. Марченко, И. М. Неклюдов // Вестник Харьковского національного университета шимени В.Н. Каразина. – 2006. – Т.732. – С.67 – 72 .
155. Марченко И.Г. Образование наноструктуры тонких пленок меди при низкотемпературном осаждении / И.Г. Марченко // Вестник Харьковского национального университета. –2006. – Т.710. – С.73 – 78.
156. Muller K.H. Ion-beam-induced epitaxial vapor-phase growth: A molecular-dynamics study / K.H. Muller // Physical review B. – 1987. – V.35, №15. – P.7906 .
157. Smith R.W. Void formation during film growth: A molecular dynamics simulation study / R.W. Smith, D.J. Srolovitz // Journal of applied physics. – 1996. – V.79, №3. – P.1448 – 1457.
158. Haddeman E.F.C. Thin film growth and ion-beam modification: MD simulations going beyond simple systems / E.F.C. Haddeman, B.S. Bunnik, B.J. Thijsse // MRS Online Proceedings Library Archive – Cambridge University Press. –1999. – V.585. – P.103.



159. Бокштейн Б.С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах / Б.С. Бокштейн, Ч.В. Копецкий, Л.С. Швиндлерман. – Металлургия: Москва, 1986. – С. 223.
160. Liu N. Infrared perfect absorber and its application as plasmonic sensor / N. Liu, M. Mesch, T. Weiss, M. Hentschel, H. Giessen // Nano letters. – 2010. – V.10, №7. – P.2342 – 2348.
161. Zhang S. Demonstration of metal-dielectric negative-index metamaterials with improved performance at optical frequencies / S. Zhang, W. Fan, K.J. Malloy, S.R.J. Brueck, N.C. Panoiu, R.M. Osgood // JOSA B. – 2006. – V.23, №3. – P.434–438.
162. Xiao-Fei Z. Microstructure evolution of Cu atomic islands on liquid surfaces in the ambient atmosphere / Z. Xiao-Fei, C. Hang, Y. Sen-Jiang // Chinese Physics B. – 2015. – V.24, №7. – P.076103.
163. Dukarov, S. V. In situ research on temperature dependence of the lattice parameters of fusible metals in thin Cu-Pb and Cu-Bi films / S. V. Dukarov, S. I. Petrushenko, V. N. Sukhov, O. I. Skryl // Functional materials. – 2016. – V. 23, № 2. – P.218 – 223.
164. Gromov D.G. Kinetics of the melting-dispersion process in copper thin films / D.G. Gromov, S.A. Gavrilov, E.N. Redichev, R.M. Ammosov // Physics of the Solid State. – 2007. – V.49, №1. – P.178–184.
165. Delsante S. Synthesis and thermodynamics of Ag – Cu nanoparticles / S. Delsante, G. Borzone, R. Novakovic, D. Piazza, G. Pigozzi, J. Janczak-Rusch, M. Pilloni, G. Ennas // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – V.17, №42. – P.28387 – 28393.
166. Reiss H. The effect of surface on melting point / H. Reiss, I.B. Wilson // Journal of colloid science. – 1948. – V.3, №6. – P.551 – 561.
167. Rettenmayr M. Simulation of liquid film migration during melting / M. Rettenmayr, O. Kashin, S. Lippmann // Materials Science Forum. – 2014. – V.790. – P.127 – 132.

168. Gromov D.G. Specific features of the formation of arrays of silver clusters from a thin film on a SiO<sub>2</sub> surface / D.G. Gromov, O.V. Pyatilova, S.V. Bulyarskii, A.N. Belov, A.A. Raskin // *Physics of the Solid State*. – 2013. – V.55, №3. – P.619 – 623.
169. Mutual Solubility in Thin Cu-Pb Film / S. I. Petrushenko, S. V. Dukarov, V. N. Sukhov, I. G. Churilov // *Physics and technology of thin films and nanosystems: ICPTTFN-XV : Proceedings of XV International conference 11–16 May, 2015, Ukraine. – Ivano-Frankivsk. – 2015. – P. 300.*
170. Увеличение растворимости меди в конденсированных пленках свинца / С. В. Дукаров, С. И. Петрушенко, А. Л. Самсоник, В. Н. Сухов, [та інш.] // *Фізичні явища в твердих тілах : Матеріали XI Міжнародної наукової конференції 3 – 6 грудня 2013 р., Україна. – Харків: Видавництво ХНУ імені В.Н. Каразіна – 2013. – С. 73.*
171. Solubility in thin Cu-Pb and Cu-Bi films / S. I. Petrushenko, V. N. Sukhov, O. I. Skryl // *Chemistry, physics and technology of surface : Proceedings of conference, 24 – 25 May 2017, Ukraine. – Kyiv. – 2017. – P. 125.*
172. Розчинність у тонких плівках Cu-Pb і Cu-Bi / С. І. Петрушенко, С. В. Дукаров, З. В. Bloshenko, В. М. Сухов // *ЕВРИКА-2017 : Матеріали конференції молодих вчених, 16 – 18 травня 2017, Україна. – Львів. – 2017. – С. D. 6.*
173. Xiong S. Size-, Shape-and Composition-Dependent Alloying Ability of Bimetallic Nanoparticles / S. Xiong, W. Qi, B. Huang, M. Wang // *Chem. Phys. Chem.* – 2011. – V.12, №7. – P.1317–1324.
174. Tabrizi N.S. Generation of mixed metallic nanoparticles from immiscible metals by spark discharge / N.S. Tabrizi, Q. Xu, N.M. Pers, A. Schmidt-Ott // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2010. – V.12, №1. – P.247–259.
175. Leitner J. Nanosizing as a way to enhanced solubility of transition metals in ZnO / J. Leitner, P. Voňka, D. Sedmidubský, M. Kamrádek // *Journal of nanoparticle research*. – 2013. – V.15, №3. – P.1450.

176. Chakrabarti D.J. The Bi- Cu (Bismuth-Copper) System / D.J. Chakrabarti, D.E. Laughlin // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1984. – V.5, №2. – P.148 – 155.
177. Zubkov A.I. On possibility of cu-mo rapidly quenched alloys aging / A.I. Zubkov, A.I. Ilinskiy, O.A. Podgornaya, V.I. Sevchuk, Y.G. Sokolprusskiy // Fizika metallov i metallovedenie. – 1990. – V.10. –P. 197 – 199.
178. Gleiter H. Nanocrystalline materials: a way to solids with tunable electronic structures and properties? / H. Gleiter, J. Weissmüller, O. Wollersheim, R. Würschum, // Acta materialia. – 2001. – V.49, №4. – P.737 – 745.

## Додаток А

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

*Наукові праці у наукових фахових виданнях України:*

1. Сухов В. Н. Исследование сквозной пористости в плёнках свинца на аморфной углеродной подложке / Сухов В. Н., Дукаров С. В., Чурилов И. Г., **Петрушенко С. И.**, Павлов А. В. // Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Серія Фізика. – 2011. – Т.962. – С.69 – 73.
2. Дукаров С. В. Переохлаждение при кристаллизации висмута в многослойных плёнках Cu-Bi-Cu и C-Bi-C / Дукаров С. В., **Петрушенко С. И.**, Сухов В. Н., Чурилов И. Г. // Фізична інженерія поверхні. – 2013. – Т.11, № 4. – С.345 – 350.
3. Dukarov S. V. Effect of temperature on the pores growth in the polycrystalline films of fusible metals / Dukarov S. V., **Petrushenko S. I.**, Sukhov V. N., Churilov I. G. // Problems of atomic science and technology. – 2014. – V. 1, №89. – P.110 – 114. (Видання входить до міжнародної наукометричної бази Scopus)
4. Dukarov S. V. In situ research on temperature dependence of the lattice parameters of fusible metals in thin Cu-Pb and Cu-Bi films / Dukarov S. V., **Petrushenko S. I.**, Sukhov V. N., Skryl O. I. // Functional materials. – 2016. – V. 23, № 2. – P.218 – 223. (Видання входить до міжнародної наукометричної бази Scopus)
5. **Petrushenko S. I.** Stability limits of the liquid phase in the layered Mo/Pb/Mo, Mo/Bi/Mo and Mo/In/Mo Film Systems / **Petrushenko S. I.**, Dukarov S. V., Sukhov V. N. // Journal of Nano-and Electronic Physics. – 2016. – V.8, №4. – P.4073 – 1. (Видання входить до міжнародної наукометричної бази Scopus)

6. **Петрушенко С. І.** Зростання наскрізних пор і термічне диспергування суцільних полікристалічних плівок міді / **Петрушенко С. І.**, Дукаров С. В., Сухов В. М. // *Металлофизика и новейшие технологии.* – 2016. – Т.38, №10. – С.1351 – 1366. (Видання входить до міжнародної наукометричної бази Scopus)

***Наукові праці у зарубіжних наукових фахових виданнях:***

7. **Petrushenko S. I.** Formation and thermal stability of liquid phase in layered film systems / **Petrushenko S.I.**, Dukarov S.V., Sukhov V.N. // *Vacuum.* – 2015. – V.122. – P.208 – 214. (Видання входить до міжнародної наукометричної бази Scopus)

8. **Petrushenko S. I.** Effect of lead on the thermal dispersion of continuous polycrystalline copper films / **Petrushenko S. I.**, Dukarov S. V., Sukhov V. N. // *Vacuum.* – 2017. – V.142 – P.29 – 36. (Видання входить до міжнародної наукометричної бази Scopus)

***Наукові праці апробаційного характеру (тези доповідей на наукових конференціях) за темою дисертації:***

9. Образование сквозных пор в конденсированных пленках свинца / В. Н. Сухов, И. Г. Чурилов, **С. И. Петрушенко**, А. В. Павлов // *Фізичні явища в твердих тілах : Матеріали X Міжнародної конференції, 6 – 9 грудня, 2011, Україна.* – м. Харків: Видавництво ХНУ імені В.Н. Каразіна. – 2011. – С. 52.

10. Mutual Solubility in Thin Cu-Pb Film / **S. I. Petrushenko**, S. V. Dukarov, V. N. Sukhov, I. G. Churilov // *Physics and technology of thin films and nanosystems: ICPTTFN-XV : Proceedings of XV International conference 11–16 May, 2015, Ukraine.* – Ivano-Frankivsk. – 2015. – P. 300.

11. Formation of through pores in condensed film of lead, tin and indium / I. G. Churilov, S. G. Kravchenko, S. V. Dukarov, **S. I. Petrushenko** [et. al] // *Physics and technology of thin films and nanosystems: ICPTTFN-XIV :*

Proceedings of XIV International conference 20 – 25 May 2013, Ukraine. – Ivano-Frankivsk. – 2013. – P. 300.

12. Hysteresis of melting-crystallization in multilayer film systems / I. G. Churilov, A. O. Nevgasimov, **S. I. Petrushenko**, V. N. Sukhov // Physics and technology of thin films and nanosystems: ICPTTFN-XIV : Proceedings of XIV International conference 20 – 25 May 2013, Ukraine. – Ivano-Frankivsk. – 2013. – P. 301.

13. Образование сквозных пор в конденсированных пленках свинца, олова и индия / **С. И. Петрушенко**, С. В. Дукаров, В. Н. Сухов, И. Г. Чурилов // Физические свойства металлов и сплавов ФСМиС-VII : Материалы VII Всероссийской научно-технической конференции 11 – 15 октября 2013 г., Россия. – 2013. – Екатеринбург. – С. 157-158.

14. Увеличение растворимости меди в конденсированных пленках свинца / С. В. Дукаров, **С. И. Петрушенко**, А. Л. Самсоник, В. Н. Сухов, [та інш.] // Фізичні явища в твердих тілах : Матеріали XI Міжнародної наукової конференції 3 – 6 грудня 2013 р., Україна. – Харків: Видавництво ХНУ імені В.Н. Каразіна – 2013. – С. 73.

15. Phase transitions and thermal evolution of multilayer films morphology / **S. I. Petrushenko**, A. L. Samsonik, V. N. Sukhov // Physics and technology of thin films and nanosystems: ICPTTFN-XVI : Proceedings of XVI International conference, 15 – 20 May 2017, Ukraine. – Ivano-Frankivsk. – 2017. – P. 38.

16. Solubility in thin Cu-Pb and Cu-Bi films / **S. I. Petrushenko**, V. N. Sukhov, O. I. Skryl // Chemistry, physics and technology of surface : Proceedings of conference, 24 – 25 May 2017, Ukraine. – Kyiv. – 2017. – P. 125.

17. Thermal dispersion of polycrystalline Cu and Cu-Pb films / **S. I. Petrushenko**, V. N. Sukhov, O. O Nevgasimov // Chemistry, physics and technology of surface : Proceedings of conference, 24 – 25 May 2017, Ukraine. – Kyiv. – 2017. – P. 126.

18. Переохолодження легкоплавких металів між шарами більш тугоплавких речовин / С. В. Дукаров, **С. И. Петрушенко**, В. М. Сухов //

ЕВРИКА-2017 : Матеріали конференції молодих вчених, 16 – 18 травня 2017, Україна. – Львів. – 2017. – С. D. 4.

19. Розчинність у тонких плівках Cu-Pb і Cu-Bi / **С. І. Петрушенко**, С. В. Дукаров, З. В. Блошенко, В. М. Сухов // ЕВРИКА-2017 : Матеріали конференції молодих вчених, 16 – 18 травня 2017, Україна. – Львів. – 2017. – С. D. 6.

20. Supercooling During the Crystallization of In and Sn in Copper and Molybdenum Based Multilayer Films / **S. Petrushenko**, Z. V. Bloshenko, O. I. Skryl // Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2017) : Proceedings of the 2017 IEEE 7th International Conference, 10 – 15 September 2017, Ukraine. – Zatoka Part 1. – 2017. – P. 01PCSI13-1 – 01PCSI13-4. (Видання входить до міжнародної наукометричної бази Scopus)

21. Фазові перетворення та температурна еволюція морфологічної структури багатошарових плівок / **С. І. Петрушенко**, С. В. Дукаров, О. Л. Самсонік, В. М. Сухов // ФІЗИЧНІ ЯВИЩА В ТВЕРДИХ ТІЛАХ : Матеріали XIII Міжнародної конференції, 5 – 8 грудня 2017 р. Україна. – Харків: Видавництво ХНУ імені В.Н. Каразіна. – 2017. – С. 66.

22. Термічне диспергування суцільних полікристалічних плівок Cu і Cu-Pb / **С. І. Петрушенко**, В. М. Сухов, С. В. Дукаров, О. Невгасимов // ЕВРИКА-2017 : Матеріали конференції молодих вчених, 16 – 18 травня 2017, Україна. – Львів. – 2017. – С. D8.

***Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:***

23. **Петрушенко С. И.** Переохлаждение при кристаллизации жидкой фазы легкоплавкого компонента в многослойных пленках с различным характером взаимодействия контактных пар / **Петрушенко С. И.**, Дукаров С. В., Сухов В. Н. // Журнал фізики та інженерії поверхні. – 2016. – Т.1, №3. – С.295 – 302.

24. **Petrushenko S. I.** Supercooling during crystallization of fusible metal particles in multilayer “carbon-metal-carbon” films / **Petrushenko S. I.**, Dukarov S. V., Sukhov V. N // Problems of atomic science and technology. – 2016. – V. 104, № 4. – P.118 – 124. (Видання входить до міжнародної наукометричної бази Scopus)

Особистий внесок здобувача полягає у проведенні основного комплексу експериментальних досліджень, виготовленні необхідного ілюстративного матеріалу, дієвій участі у постановці завдань дослідження, тлумаченні отриманих результатів та написанні тексту статей, усних та стендових доповідей. Здобувач вважає за приємний обов’язок висловити щиру вдячність Дукарову С.В., Сухову В.М., а також іншим співавторам, плідна співпраця з якими дозволила надати роботам високого наукового рівня.

У наукових працях [2, 5, 7, 12, 15, 18, 20, 21, 23, 24] наводяться результати дослідження переохолодження під час кристалізації розплаву легкоплавкого компонента у шаруватих плівкових системах. У цих працях здобувач визначив величини переохолодження в досліджуваних контактних парах, встановив та пояснив вплив механізму конденсації вісмуту у плівках Cu/Bi/Cu та Mo/Bi/Mo на температуру та характер його кристалізації. Програмне забезпечення, необхідне для виконання досліджень, було розроблене здобувачем.

У наукових працях [1, 3, 9, 11, 13] автором, з використанням власноруч розробленого програмного забезпечення, проведено дослідження наскрізної пористості, яка формується у плівках легкоплавких металів на аморфній вуглецевій підкладці. Здобувач визначив енергію активації пороутворення. Відповідно до теоретичних моделей, наявних в літературі, ця енергія була отожднана здобувачем з енергією активації поверхневої самодифузії. У наукових працях [6, 8, 15, 17, 21, 22] здобувачем досліджені процеси термічного диспергування плівок Cu та Pb/Cu. Він особисто встановив та пояснив збільшення термічної стабільності плівок міді, після їх низькотемпературного відпалювання. Отримав розмірну залежність



температури диспергування плівок міді. Визначив вплив рідкої фази свинцю на енергію активації диспергування бінарних плівкових систем Pb/Cu.

У наукових працях [4, 10, 14, 15, 16, 19, 21], при вивченні розчинності у плівках Pb/Cu та Bi/Cu автор особисто отримав зразки та виконав їх *in situ* електроннографічні дослідження.